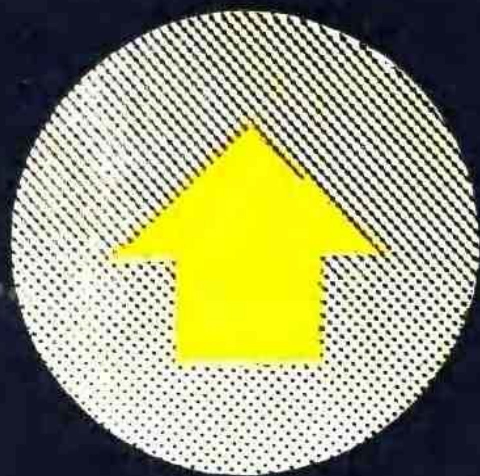
●理论物理学专题丛书

量子力学专题分析(上)

曾谨言　钱伯初






4811

理论物理学专题丛书

量子力学专题分析

上　册

曾谨言　钱伯初

高等教育出版社

内容简介

本书内容是作者多年从事量子力学教学研究的一部分。作者针对当前量子力学教学的实际情况，对某些专题进行了深入的分析和讨论。上册包括十二个专题，大致可分为两类。第一类所涉及的是量子力学中一般都会遇到的一些基本概念和原理，而在不少教材中对它们讲的不够确切，甚至有错误，第二类所涉及的是一般量子力学教材中很少讨论而在有关科研前沿领域中有广泛应用的问题。这两类专题都是当前量子力学教学中迫切需要解决的问题。

本书可作为高校量子力学教学的一本很有用的参考书，它对于广大教师提高教学水平，对于大学生、研究生和青年物理学工作者正确理解和运用量子力学，都是很有裨益的。

本书是理论物理学专题丛书中的一种。这套丛书将由高等教育出版社陆续出版。

理论物理学专题丛书

量子力学专题分析

上册

曾谨言　钱伯初

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本850×1168　1/32　印张8.25　字数200,000

1990年6月第1版　1990年6月第1次印刷

印数0001—00 600

ISBN 7-04-002901-4/O·932

定价　4.70　元

（精装本）

GF-29101

序言

高等教育出版社曾经约请我们写一本量子力学教学用书。考虑到不同程度的量子力学教科书或参考书在国内已有不少了。我们认为，与其写一本没有什么特色的教材，还不如针对目前国内多数高等院校的量子力学教学实际情况，对某些专题进行较深入的分析和讨论。当然，这些专题要求密切联系教学实际以及量子力学在有关科学前沿领域中的应用，这样才对进一步提高国内量子力学教学水平有所裨益。1986年暑期，在庐山召开了一次量子力学专题讨论会，我们就一些问题做了初步分析。与会的绝大多数同行对这些内容很感兴趣，认为是教学中迫切需要解决的问题。这就给了我们勇气去完成这项工作。

本书上册共有十二个专题，这些专题大致可分为两类。第一类专题所涉及的是量子力学教学中必定要碰到的一些基本问题和概念，而在一般教材中对它们讲述得不够确切或不够妥当，甚至有错误。例如关于坐标表象中波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其各阶微商的连续性问题，有的书根据流的连续性去论证 ψ' 的连续性，这是完全错误的。这些问题的正确回答应从Schrödinger方程出发，根据势的特点来给出。关于根据波函数的统计诠释究竟应该对 $\psi(\boldsymbol{r})$ 提出哪些要求等问题，都是第一专题的内容。量子力学中经常碰到粒子在中心力场中运动，这必然涉及Schrödinger方程的解在 $r=0$ 邻域的行为，根据它来决定解的取舍。正如吴大猷先生指出，多数教材都在此问题上因循错误，“辗转抄袭”，“人云亦云”。但此问题在吴先生的书中似未彻底解决。本书第二类专题将进一步深入讨论此问题。

关于能级简并度与对称性的关系这个重要问题，不少书中对

此没有给出恰当回答。能级简并度与体系的对称性有密切的联系，但体系的对称性并不一定导致能级简并。在有些书上把一些简并不恰当地称为“偶然简并”，在第十章中将以各种情况下的二维和三维谐振子为例来分析此问题。有一些所谓的“偶然简并”，事实上是体系有更高的对称性的反映。众所周知，n 维各向同性谐振子具有SU_n动力学对称性（第九章），三维氢原子具有O_4动力学对称性(Pauli)。可以证明二维氢原子具有O_3动力学对称性（第八章），更一般论来，n 维氢原子具有O_{n+1}动力学对称性。本书还详细讨论了一维氢原子能级特点和简并度(§6.4)。

另外一类专题所涉及的是过去一般教材中很少讨论而近些年来在有关的科研前沿领域中有广泛应用的问题。例如本征值问题的代数解法。过去教材的讲法使学生形成一个不全面的概念，即本征值问题总是在一定边条件下去求解微分方程。事实上不少本征值问题可以用代数方法简单而又漂亮地解决。Dirac 对角动量本征值问题的代数解法就是一个极好的例子。Schwinger 曾经给出它的另一个漂亮的解法(Schwinger 表象)。这是基于SO_3群与SU_2群是局域同构的概念。Hellmann-Feynman定理早在三十年代就已提出，但在一般教科书中几乎都未提到。这个定理讨论的是能量本征值与哈密顿量中各参数的关系，看起来很平常，但其用途之广泛，远远超过维里(virial)定理。在第六章中将对该定理进行详细讨论。二能级体系问题，一方面由于它可以用代数方法简单求解，另一方面由于它在很多问题（例如各种磁共振问题）中有广泛应用，所以在第十二章对此进行专门讨论。

过去教材中对于束缚态和非束缚态（游离态，散射态），往往分开讨论。事实上它们之间存在很密切的关系，特别是束缚能级和散射振幅的极点之间的关系。与此类似，共振态与束缚定态之间也有密切的联系。这些都是粒子物理和核物理中很感兴趣的问题，将在第三章到第五章中讨论。守恒量在解决量子力学各种问

题中的重要性，虽然在多数教材中提到了，但往往讨论比较零散。在第十一章中将对守恒量概念在量子力学中和在经典力学中的异同，守恒量在能量本征值和本征态问题以及散射问题中的应用，进行集中讨论。

此外，在第七章中专门讨论了自然单位问题。它不仅是简化运算的一个技巧问题，它还有其它很多优点。例如可以使读者清楚地了解不同体系的各种特征量（特征长度，特征能量，特征频率等），还比较容易找出不同体系的数学处理之间的联系，例如氢原子和各向同性谐振子的数学解法之间的关系。

还有一些重要的专题，将留在下册中讨论。希望本书能对提高量子力学教学水平有所贡献。当然，本书所做的分析不一定完全正确。不当之处，希读者告诉我们，以便再版时改正。

曾谨言　钱伯初

1987年10月

目　　录

第一章　坐标表象中的边条件问题

量子力学体系的状态用希尔伯特(Hilbert)空间中一个矢量$|\psi\rangle$来描述。若采用坐标表象，即以粒子位置的本征态$|\boldsymbol{r}\rangle$为基矢的表象，则粒子的量子态用

$$\langle \boldsymbol{r} | \psi \rangle = \psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

即以$\boldsymbol{r}$为宗量的波函数$\psi(\boldsymbol{r})$来表述。坐标表象之所以被广泛应用，除几何上的直观性之外，还有多方面的原因。历史上，Schrödinger提出的波动方程就是以坐标表象中的微分方程形式给出的，而人们对于二阶微分方程的求解比较熟悉，不少问题的求解可以在经典波动方程的解法中找到借鉴。在处理一些常见问题时，在坐标表象中表述其哈密顿量就比较简单。例如库仑势，谐振子势，线性势（均匀场），方势阱，周期场等，在坐标表象中可表成简单的定域势$V(\boldsymbol{r})$。此时，不含时间的Schrödinger方程可简单地表为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\boldsymbol{r})\right)\psi(\boldsymbol{r}) = E\,\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2}$$

此外，在许多问题中，在坐标表象中表述其边条件也比较直观，物理图象清楚。例如势垒穿透和散射问题中的边条件。又例如粒子在势阱$V(\boldsymbol{r})$中的束缚态的能量量子化问题，边条件可表为：当$|\boldsymbol{r}|\to\infty$时，要求$\psi(\boldsymbol{r})$足够快地趋于0，使之平方可积，即

$$\int_{(\text{全空间})} |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \, d^3x = \text{有限值} \tag{3}$$

由于位置的本征值$\boldsymbol{r}$可以连续变化，量子态在$\boldsymbol{r}$表象中的表

达式，即波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的连续性及微商存在与否的问题才提了出来。有些教材中对此有不恰当的提法，甚至把它作为基本原理中的一部分来对待。但实际上，如果不采用 $\boldsymbol{r}$ 表象，而采用具有分立谱的力学量完全集的共同本征态 $|n\rangle$ 作为基矢的表象，则量子态将用一系列分立数,即波幅 $\{a_n\}=\{\langle n|\psi\rangle\}$ 来表述。此时，就根本谈不上它的连续性问题。

有一些教材中有如下提法，即根据波函数的统计诠释，要求 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其微商连续（有些书中称之为**标准条件**）。特别是布洛欣采夫的《量子力学原理》一书的附录Ⅷ中[1]，根据粒子（几率）流密度

$$\boldsymbol{j}=-\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{4}$$

的连续性要求，来论证波函数及其微商必须连续。但此论证是不妥当的。只需用下面一个例子就足以说明这一点。

δ 势垒的穿透

如图1-1，粒子（能量 $E>0$）从左入射，碰到δ势垒

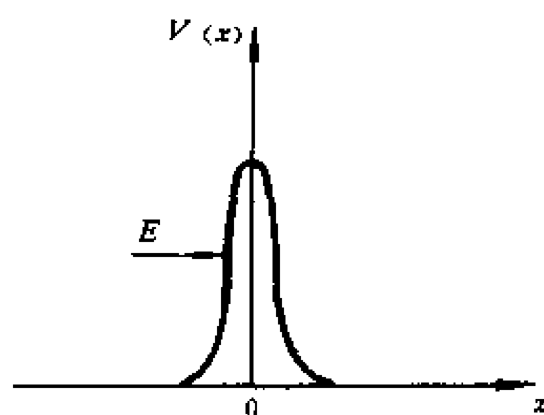


图 1-1

---

1) Д. И. Блохинцев, Основы Квантовой Механики, 1949。（中译本：[苏]Д. И. 布洛欣采夫著，吴伯泽译，《量子力学原理》，高等教育出版社，1965。）

$$V(x)=\gamma\,\delta(x),\quad \gamma>0 \tag{5}$$

Schrodinger 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi=[E-\gamma\,\delta(x)]\psi \tag{6}$$

积分 $\lim\limits_{\varepsilon\to 0}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\mathrm{d}x$，得出

$$\psi'(0^+)-\psi'(0^-)=\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\psi(0), \tag{7}$$

波函数微商在 $x=0$ 点一般是不连续的(除非 $\psi(0)=0$)。在 $x\neq 0$ 点，方程(6)化为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0,\qquad k=\sqrt{2\mu E}/\hbar \tag{8}$$

考虑到入射波条件，上式的解表为

$$\psi(x)=\begin{cases} e^{ikx}+Re^{-ikx}, & x<0,\\ Se^{ikx}, & x>0\end{cases} \tag{9}$$

根据 $x=0$ 处 ψ 连续条件及 ψ' 不连续条件(7)，可得

$$1+R=S,$$

$$1-R=S-\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\frac{S}{ik}$$

消去 R，可得

$$S=\frac{1}{1+i\mu\gamma/\hbar^2 k}, \tag{10}$$

所以穿透系数为

$$|S|^2=\frac{1}{1+\mu^2\gamma^2/\hbar^4k^2}=\frac{1}{1+\mu\gamma^2/2\hbar^2E} \tag{11}$$

根据(9)式可看出

$$\psi(0^+)=S,\quad \psi'(0^+)=ikS, \tag{12}$$

$$j_x(0^+) = \frac{\hbar k}{\mu} |S|^2; \tag{13}$$

而

$$\psi(0^-) = 1 + R = S,$$

$$\psi'(0^-) = \mathrm{i}k(1 - R) = \mathrm{i}kS - \frac{2\mu\gamma}{\hbar^2} S, \tag{14}$$

$$j_x(0^-) = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2\mu}\left[S^*\left(\mathrm{i}kS - \frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}S\right) - \mathrm{c.c.}\right]$$

$$= \frac{\hbar k}{\mu} |S|^2 \tag{15}$$

可见，在 $x = 0$ 点，流密度 j_x 是连续的，但 ψ' 却不连续。更确切说，是 ψ' 的实部不连续。由于流密度公式(4)中含有互为复共轭的两项，虽然 ψ' 实部不连续，但两项相减就相消了。因此，从流密度 j 的连续性并不能得出 ψ' 的连续性。

正如M. Baranger强调过的那样[1)]，波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其各阶微商的连续性问题，应该从Schrödinger方程出发，根据 $V(\boldsymbol{r})$ 的性质来决定。显然，如果 $V(\boldsymbol{r})$ 是 $\boldsymbol{r}$ 的连续函数，按照Schrödinger方程(2)，$\nabla^2\psi(\boldsymbol{r})$ 必定也是连续的，因而 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其一阶微商必定也是 $\boldsymbol{r}$ 的连续函数。但如果 $V(\boldsymbol{r})$ 不连续变化，或有某种奇异性，则对 $\psi(\boldsymbol{r})$ 及其微商的连续性要做具体分析。对于不连续变化的一维方势，M. Baranger曾仔细地证明了下列定理[1)]：对于阶梯形方势（图1-2），粒子的波函数 $\psi(x)$ 及其微商 $\psi'(x)$ 是连续的。但当 $|V_2 - V_1| \to \infty$ 时，此定理不成立。下面给出一个简单的证明（更严格的证明见Baranger[1)]）。

按照一维定态Schrödinger方程

---

1) M. Baranger, *Quantum Mechanics*, part. I, *Elementary Wave Mechanics*, (1980, MIT Press).

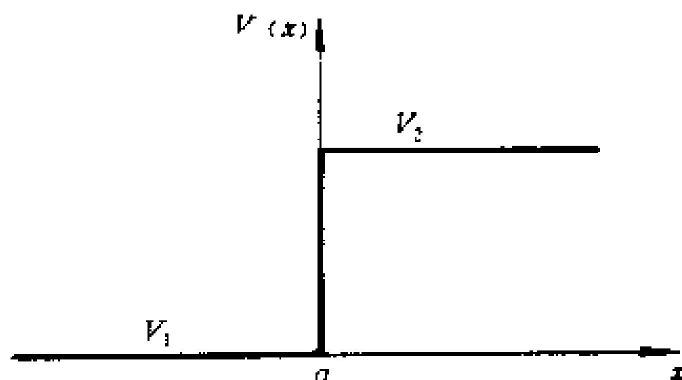


图 1-2

$$V(x)=\begin{cases}V_1, & x<a\\ V_2, & x>a, \quad (V_2-V_1)\text{有限。}\end{cases} \tag{16}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi=0, \tag{17}$$

在$V(x)$有限而且连续的区域，$\psi(x)$显然是有限的。因此，虽然$V(x)$发生阶梯形跃变，但$V\psi$仍是有限的。把方程(17)在$x\sim a$附近积分，即得

$$\psi'(a+0)-\psi'(a-0)=\frac{-2\mu}{\hbar^2}\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}[E-V(x)]\psi\,dx$$

因为被积函数$(E-V)\psi$是有界的，当$\varepsilon\to 0$时，积分也趋于0。因此得出$\psi'(a+0)=\psi'(a-0)$，亦即在$x=a$处，$\psi'(x)$是连续的。当然，这也就意味着$\psi(x)$在$x=a$处是连续的。

从证明过程可以看出，如$|V_2-V_1|\to\infty$，(或更一般说，$V(x)\xrightarrow{x\to a}\infty$，)则在$x=a$处$\psi'(x)$就不一定是连续的了。例如人们熟知的无限深势阱中运动的粒子，在势阱边上，$\psi=0$，$\psi(x)$是连续的，但ψ'却是不连续的。

人们自然会问：根据量子力学的基本原理之一，即波函数的统计诠释，$\psi(r)$应满足哪些要求？或者说，什么样的波函数才

是物理上可接受的？

（1）首先，根据统计诠释，要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 取有限值似乎是必要的，因此似要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|$ 取有限值。但应注意，$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 只表示几率密度，而物理上只要求在空间任一小体积元中找到粒子的几率为有限值即可。因此并不排除在某些孤立奇点处 $|\psi(\boldsymbol{r})|\to\infty$。例如，设 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_0$ 为 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的一个孤立奇点，按统计诠释，只要 $\psi(\boldsymbol{r})$ 满足

$$\int_{\tau_0}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 d^3x = \text{有限值}, \tag{18}$$

（τ_0 是包围 $\boldsymbol{r}_0$ 点的任何小体积）就是物理上可以接受的。如取 $\boldsymbol{r}_0=0$，采用球坐标，则（18）式相当于要求[1]

$$\text{当 } r\to 0 \text{ 时，} r^3|\psi(\boldsymbol{r})|^2\to 0\text{。}$$

若设 $r\to 0$ 时，$\psi\sim\dfrac{1}{r^s}$，则要求*

$$s<3/2 \tag{19}$$

（2）按照波函数的统计诠释，一个真实的波函数要求满足归一化条件

$$\int_{(\text{全空间})}|\psi(\boldsymbol{r})|^2 d\tau=1, \tag{20}$$

即平方可积。但几率描述中实质的问题是相对几率。因此，在量子力学的理论中并不排除使用某些不能归一化的理想的波函数。例如平面波（动量本征态）$\psi(\boldsymbol{r})\sim e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$，或 δ 波包（位置本征态）

1) L. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, non relativistic theory*, (1977, Pergamon).

* 对于二维情况，要求 $s<1$；对于一维情况，要求 $s<1/2$。

$\psi(\boldsymbol{r})\sim\delta(\boldsymbol{r})$，它们都不能归一化*。事实上，对应于连续本征谱的任何力学量的本征态都是不能归一化的。实际的波函数当然不会是一个理想的平面波，但如果粒子态可以用一个很大的波包来描述，波包的广延比所涉及问题的特征长度大得多，而所描述的粒子在问题所涉及的空间范围中各点的几率密度相同，则不妨用平面波做为一个良好的近似来描述其状态。例如，在通常的散射理论中，入射粒子态常用平面波来描述。可以证明[1]，在满足上述条件下，用平面波得出的结果（截面等）与用波包来处理所得出的结果是一样的。

总之，几率描述的要害问题是相对几率。波函数归一化与否，对于几率描述本身是无关紧要的。

(3) 按照波函数的统计诠释，要求 $|\psi(\boldsymbol{r})|=|\langle\boldsymbol{r}|\psi\rangle|$ 单值[2]。但由此是否可得出 $\psi(\boldsymbol{r})$ 必须单值的要求？否。

有人提出，在很多教材中，在分析粒子轨道角动量的某一个分量，例如，$\hat{l}_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$ 的本征值时，根据本征方程

---

* 相应于连续谱的本征函数是不能归一化的（即不平方可积），严格说来，它们都在Hilbert空间之外，但量子力学中仍然广泛使用这些连续谱的本征态来作为基矢。从波函数的统计诠释来看，我们可以把条件放松一些，即不一定要求本征态平方可积，而只要求任何平方可积的波函数 ψ 与它们的标积是有限值即可。这不会对统计诠释造成困难，例如一维粒子的动量本征态，即平面波 $u_p(x)=e^{ipx/\hbar}/\sqrt{2\pi\hbar}$，是不能归一化的，但按Fourier积分理论，任何平方可积函数 $\psi(x)$ 均可展开成

$$\psi(x)=\int dp\varphi(p)\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}=\int dp\varphi(p)u_p(x)$$

即 $u_p(x)=\langle x|p\rangle$ 可以构成一组完备基矢。

1) E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, (2nd edition, 1970)。

2) E. Wigner正是根据波函数的统计诠释，要求任何两个态矢的标积的模 $|\langle\varphi|\psi\rangle|$（而不是 $\langle\varphi|\psi\rangle$），在任何对称性变换下应保持不变，从而得出对称性变换必为幺正变换或反幺正变换，而对于连续变换则必为幺正变换。参阅E. P. Wigner, *Group Theory and Its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, (Academic Press, 1959)。

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\varphi)=l'_z\psi(\varphi), \tag{21}$$

解出

$$\psi(\varphi)\propto e^{il'_z\varphi/\hbar}, \tag{22}$$

然后根据波函数的统计诠释，要求波函数单值，

$$\psi(\varphi+2\pi)=\psi(\varphi), \tag{23}$$

因而得出轨道角动量的 z 分量本征值为

$$l'_z=m\hbar,\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{24}$$

这个结论与实验观测一致，无疑是正确的，但其论证是不妥当的。

正确的论证应该如下：对于绕 z 轴的旋转，φ 从 0 到 2π，覆盖了全部坐标空间。按 l_z 的本征方程(21)，要求其本征函数 $\psi(\varphi)$ 在坐标空间各点可微，因此要求本征函数 $\psi(\varphi)$ 在坐标空间各点连续，而 $\varphi=0$ 和 $\varphi=2\pi$ 代表坐标空间中同一个点，所以 $\psi(\varphi)$ 在该点必须连续。如果在该点 $\psi(\varphi)$ 不连续变化，则其微商必然出现 $\delta(\varphi)$ 类型的函数，这不满足本征方程(21)，应予以抛弃。这样，我们从本征方程本身就得出了本征函数 $\psi(\varphi)$ 的单值条件。

还可以做如下论证：考虑到 l_z 为可观测量，要求相应的算符为厄密算符，而

$$(\phi,\ \hat{l}_z\psi)=(\phi,\ \hat{l}_z^{+}\psi)=(\hat{l}_z\phi,\ \psi), \tag{25}$$

这里 ϕ 和 ψ 是粒子的任意两个态矢。在坐标表象中，

$$(\phi,\ \hat{l}_z\psi)=\int_0^{2\pi}d\varphi\ \phi^*(\varphi)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi(\varphi)$$

$$=\frac{\hbar}{i}\phi^*(\varphi)\psi(\varphi)\Big|_0^{2\pi}-\int_0^{2\pi}d\varphi\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\phi^*}{\partial\varphi}\psi$$

$$= \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \phi^*(\varphi) \psi(\varphi) \Big|_0^{2\pi} + (\hat{l}_z \phi, \ \psi). \tag{26}$$

联合厄密性要求（25）式，给出

$$\phi^*(2\pi) \psi(2\pi) = \phi^*(0) \psi(0),$$

即

$$\frac{\psi(2\pi)}{\psi(0)} = \frac{\phi^*(0)}{\phi^*(2\pi)} = \text{常数}. \tag{27}$$

此常数对于所有态矢（ψ，ϕ，…）都一样，一经取定，就不能再随不同态而变动。但由（22）式可以看出，$l'_z = 0$ 肯定是 l_z 的一个本征值，对应的本征态 $\psi(\varphi)$＝常数。由此可以判断（27）式中的常数＝1。因此对于任何一个态矢 $\psi(\varphi)$，

$$\psi(2\pi) = \psi(0), \tag{28}$$

此即波函数的单值条件（23）式，亦称周期性条件。这样我们从算符 $\hat{l}_z = -\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ 的厄密性要求，得出了波函数 $\psi(\varphi)$ 的单值条件。

例1　分析图1-3阶梯势中粒子的能量本征态，设 $E < V$。粒子能量本征态的表示式为

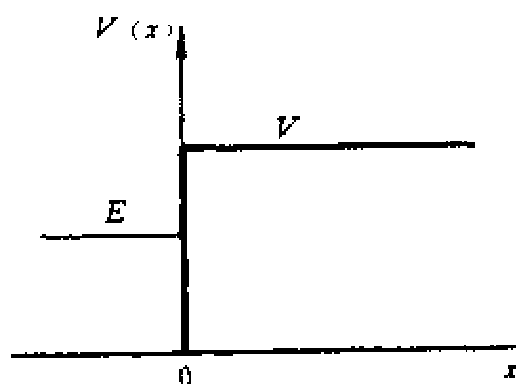


图 1-3

$$\psi(x)=\begin{cases}A_1e^{ikx}+B_1e^{-ikx}, & x<0,\\ A_2e^{\alpha x}+B_2e^{-\alpha x}, & x>0,\end{cases} \tag{29}$$

其中

$$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar,\quad \alpha=\sqrt{2\mu(V-E)}/\hbar \tag{30}$$

考虑到 $x\to+\infty$时，$\psi(x)$值有限的要求，必须 $A_2=0$。再利用 $x=0$ 处$\psi(x)$和$\psi'(x)$连续的条件，得

$$A_1+B_1=B_2,$$

$$A_1-B_1=\frac{i\alpha}{k}B_2,$$

可求出

$$\begin{aligned}A_1&=\frac{1}{2}(1+i\alpha/k)B_2=\frac{1}{2}Me^{i\varphi}B_2,\\ B_1&=\frac{1}{2}(1-i\alpha/k)B_2=\frac{1}{2}Me^{-i\varphi}B_2,\end{aligned} \tag{31}$$

其中

$$\varphi=\tan^{-1}(\alpha/k), \tag{32}$$

$$M=\frac{1}{\cos\varphi}=\sqrt{1+\alpha^2/k^2}$$

因此，

$$\psi(x)=\begin{cases}B_2M\cos(kx+\varphi), & x<0,\\ B_2e^{-\alpha x}, & x>0,\end{cases} \tag{33}$$

B_2是一个无关紧要的常数因子，（事实上，上述波函数不能归一化，相应的能量本征值$E>0$是连续变化的），为方便，取$B_2=M^{-1}$，于是

$$\psi(x)=\begin{cases}\cos(kx+\varphi), & x<0,\\ M^{-1}e^{-\alpha x}, & x>0,\end{cases} \tag{34}$$

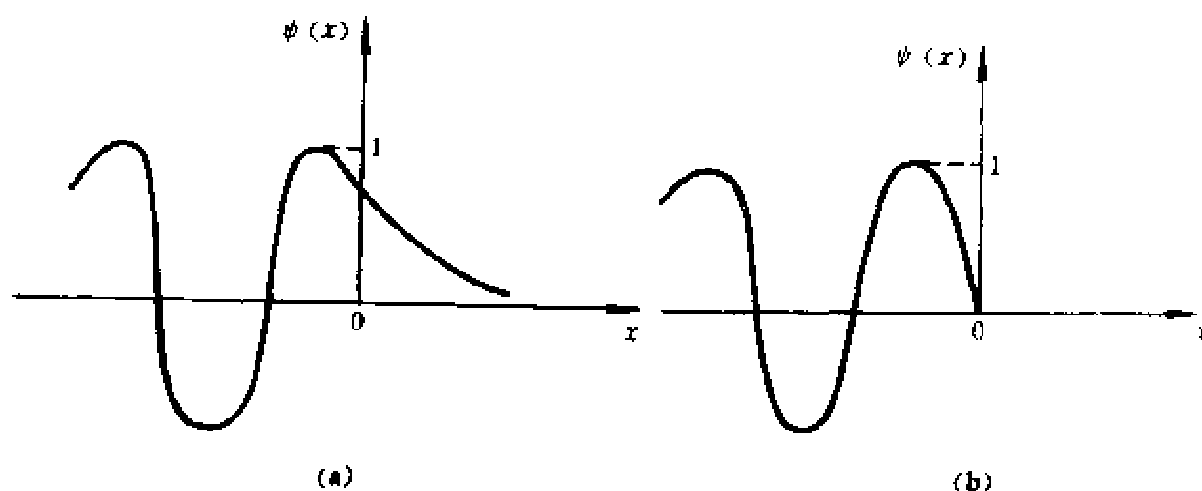
其行为如图1-4(a)所示。它在$x<0$区域是一个驻波解，即左行波与右行波的波幅相等，反射系数为1。但与经典粒子不同，粒

子有一定几率渗入经典力学禁区（$x>0$），渗透深度 $\sim \frac{1}{\alpha} \propto 1/\sqrt{\mu(V-E)}$。

在$V\to\infty$极限情况下，$\alpha\to\infty$，$\varphi\to\pi/2$，$M\to\infty$，

$$\psi(x)=\begin{cases}-\sin kx, & x<0,\\ 0, & x>0,\end{cases} \tag{35}$$

其行为如图1-4(b)。可看出在$x=0$处，$\psi'(x)$不连续，即$\psi'(0^+)=0$，$\psi'(0^-)=-k$。但流密度是连续的($j_x=0$)。



(a)　　(b)

图 1-4

例 2　同上题，如$E<0$，是否存在物理上允许的解？

当$E<0$时，波函数表为

$$\psi(x)=\begin{cases}A_1e^{\alpha_1 x}+B_1e^{-\alpha_1 x}, & x<0,\\ A_2e^{\alpha_2 x}+B_2e^{-\alpha_2 x}, & x>0,\end{cases} \tag{36}$$

其中

$$\alpha_1=\sqrt{-2\mu E}/\hbar,\quad \alpha_2=\sqrt{2\mu(V-E)}/\hbar$$

按照波函数统计诠释，在$x\to\pm\infty$处，$\psi(x)$必须取有限值，这就要求$A_2=B_1=0$，

因此

$$\psi(x)=\begin{cases}A_1 e^{\alpha_1 x}, & x<0,\\ B_2 e^{-\alpha_2 x}, & x>0\end{cases} \tag{37}$$

再根据 $x=0$ 处 ψ 与 ψ' 连续条件，得

$$A_1=B_2,\quad \alpha_1 A_1=-\alpha_2 B_2, \tag{38}$$

但 $\alpha_1\neq\alpha_2$，由此得 $A_1=B_2=0$，即 $\psi=0$。这是没有物理意义的。所以当 $E<0$ 时，不存在物理上有意义的解。这可以从图1-5形象地看出，即 $x>0$ 区域的解 $e^{-\alpha_2 x}$ 与 $x<0$ 区域的解 $e^{\alpha_1 x}$ 不可能在 $x=0$ 处光滑地连接起来（因为它们的微商在 $x=0$ 处不连续，除非 $A_1=B_2=0$，即 $\psi=0$）。

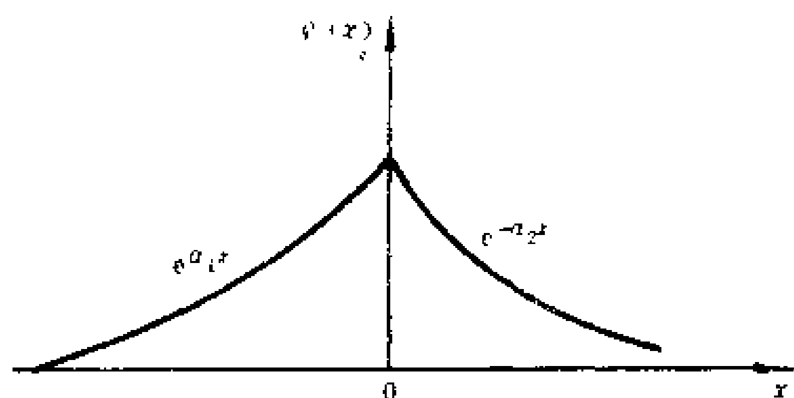


图 1-5

第二章　Schrödinger方程的解在$r=0$邻域的行为

2.1　一 般 讨 论

设粒子在中心势场中运动．Schrödinger方程表为

$$H\psi=\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(r)\right)\psi=E\psi \tag{1}$$

由于轨道角动量$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$为守恒量，取$\psi$为守恒量完全集$(H,\boldsymbol{l}^2,l_z)$的共同本征态是极方便的，即令

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{2}$$

则得出径向方程

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}r+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0, \tag{3}$$

其中

$$l=0,1,2,\cdots$$

假定$V(r)$满足*

---

* 设$V(r)=-\frac{\alpha}{r^s}$，$(\alpha,\ s>0)$。按维里定理，对于束缚定态($E<0$)，动能T和势能V平均值满足(见§6.2中(20)式)$\langle T\rangle=\frac{s}{2}\langle V\rangle$。因此$E=\langle T\rangle+\langle V\rangle=\left(1-\frac{2}{s}\right)\langle T\rangle<0$，但$T$为正定厄密算符，$\langle T\rangle\geqslant0$，所以$\left(1-\frac{2}{s}\right)<0$，即$s<2$，所以(4)式是满足的。

$$\lim_{r \to 0} r^2 V(r) = 0 \tag{4}$$

通常碰到的中心势场均满足此条件。例如谐振子势,线性中心势,对数中心势，球方势，自由粒子，Coulomb 势，Yukawa 势，Woods-Saxon 势等。在条件(4)下，$r \to 0$ 时，方程(3)渐近地表成

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R = 0 \tag{5}$$

设 $r \to 0$ 时，$R(r) \sim r^s$，代入(5)式，得

$$s(s+1) - l(l+1) = 0, \tag{6}$$

此即指标方程(characteristic equation,或称指数方程)。解出两个根为

$$s_1 = l, \quad s_2 = -(l+1) \tag{7}$$

即径向波函数在 $r \sim 0$ 邻域的渐近行为是

$$R(r) \sim r^l, \tag{8}$$

或

$$R(r) \sim r^{-l-1}, \tag{9}$$

此结论对于满足(4)式的一切势场均成立。在量子力学中，作为 Schrödinger 方程的解来说，第二解(9)式通常被摒弃。但摒弃的论据则不尽相同。在多数常见的量子力学书中，认为它不满足 $r=0$ 处波函数有界条件而予以摒弃。吴大猷先生[1]书中指出："按微分方程式的理论，如指数方程的两个根之差为一个整数时，则此两个根之解不是独立的。一个解可以由任何一个根得出，另一独立解则需另法求之"。他还指出另一解必须摒弃的理由是它不是平方可积的。由于这是量子力学中经常碰到的基本理论问题，本章对此做一些进一步分析，希望有助于澄清一些看法。

---

1) 吴大猷，量子力学 (甲部)，(科学出版社，1984)，pp. 100～104.

按照微分方程理论[1-3]，在二阶微分方程的正则奇点（为方便，取为 $z=0$ 点）邻域，设指标方程的两个根为 s_1 和 s_2。

(1) 设 $s_1-s_2\neq$ 整数，则相应的两个线性独立解均可表成下列级数形式：

$$W(z)=z^s\sum_{k=0}^{\infty}a_kz^k,\quad s=s_1,s_2,\ (a_0\neq 0)\tag{10}$$

(2) 设 $s_1-s_2=m$（整数），则有两种情况：

(a) 形式如(10)式的解只有一个解是线性独立的。对于 $m=0$ 当然属于此情况（$s_1=s_2$）。$m\neq 0$ 也可能出现此情况。吴大猷先生书中分析过的氢原子就属于这种情况。还可以证明，二维氢原子和二维各向同性谐振子（见附录1）也属这种情况。此时，方程的一个解可以取为与根 s_1 相应的形式如（10）式的解，记为 $W_1(z)$，而另一个线性独立解可表为

$$W_2(z)=gW_1(z)\ln z+z^{s_2}\sum_{k=0}^{\infty}b_kz^k,$$

$$(g\neq 0,\ b_0\neq 0)\tag{11}$$

(b) s_1 和 s_2 对应的形式如(10)式的两个解是线性独立的，（相当于（11）式中 $g=0$ 情况）。

例如三维各向同性谐振子，三维自由粒子和球方势阱内部都属于这种情况。以下两节将对几种情况分别进行讨论。

1) 王竹溪，郭敦仁，《特殊函数概论》，（科学出版社，1979）。
2) E. T. Whittaker and G. N. Watson, *A Course of Modern Analysis*, (1927), p.200。
3) F. B. Hildebrand, *Advanced Calculus for Applications*, (2nd ed. 1976, Prentice Hall Inc.)

2.2 三维中心力场

(I) 三维各向同性谐振子

考虑到波函数在无穷远处有界的要求（见附录2），令径向波函数表成（采用自然单位，见第七章）

$$R(r)=e^{-r^2/2}\ W(r), \tag{1}$$

则

$$W''+\left(\frac{2}{r}-2r\right)W'+\left(2E-3-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)W=0 \tag{2}$$

对应于 $s_1=l$ 根的解（$0<r<\infty$）表为

$$W_1(r)=r^l\sum_{k=0}^{\infty}a_k r^k,\ (a_0\neq 0) \tag{3}$$

可证明

$$a_{2n+1}=0,$$

$$a_{2n+2}=-\frac{2E-3-2(l+2n)}{(2n+2)(2n+2l+3)}a_{2n},\quad n=0,1,2,\cdots \tag{4}$$

为保证在 $r\to\infty$ 时 $R(r)$ 不发散，$W_1(r)$ 必须中断为一个多项式，即要求当 $n=n_r$（$n_r=0,1,2,\cdots$）时，

$$2E-3-2(l+2n_r)=0, \tag{5}$$

由此可以求出

$$E=(2n_r+l+3/2)=(N+3/2),\ (\text{自然单位}\ \hbar\omega),$$

其中

$$N=2n_r+l, \tag{6}$$

$$N,n_r,l=0,1,2,\cdots,$$

此即三维各向同性谐振子的能量本征值。

计算表明，对应于 $s_2=-(l+1)$ 根的解 $W_2(r)$ 也可表成§2.1

(10)式的形式，并且与$W_1(r)$线性独立，即

$$W_2(r)=r^{-l-1}\sum_{k=0}^{\infty} b_k r^k.\ (b_0\neq 0) \tag{7}$$

同样可以证明

$$b_{2n+1}=0,$$

$$b_{2n+2}=-\frac{2E+2l-1-4n}{(2n+2)(2n-2l+1)}b_{2n}, n=0,1,2,\cdots \tag{8}$$

上式右边分母不可能为0。此时如果仍然用(6)式的E值代入(8)式，则分子$\neq 0$，因而(7)式解为一个无穷级数。根据$b_{2n+2}/b_{2n}\to\frac{1}{n}$，(当$n\to\infty$)，可以判断当$r\to\infty$时，$W_2(r)\sim e^{r^2}$。这样径向波函数$R(r)\sim e^{r^2/2}$在$r\to\infty$时是发散的，(当然不平方可积)，在物理上是不能接受的。但如与$s_1=l$根类似地处理，让分子

$$2E+2l-1-4n_r=0, \tag{9}$$

则

$$E=(2n_r-l+1/2), n_r, l=0,1,2,\cdots, \tag{10}$$

此时$W_2(r)$也中断为一个多项式，因而$R(r)$平方可积，似乎也可以接受。但此结果显然是物理上不能接受的，因为$H=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2$是正定厄密算子，其本征值$E$决不能取负值；更不能取$-\infty$。然而问题出在何处？

按照波函数的统计诠释，在坐标空间中任何一个有限体积元中找到粒子的几率应取有限值，当体积元趋于0时，此几率也应趋于0。这样，当$r\to 0$时，若$R(r)\sim\frac{1}{r^s}$，则必须$s<3/2$，(见第一章(19)式)。按此条件，$l\neq 0$的第二解$W_2(r)\sim r^{-l-1}$，

显然是不能接受的。但对于$l=0$的解$W_2(r)\sim r^{-1}$（当$r\to 0$），并不能排除。但此时的解并非 Schrödinger方程的解（如果把$r=0$点包括在内）[1]，因为$r\to 0$时，$\psi_0(r)\sim e^{-r^2/2}W_2(r)Y_{00}\propto \frac{1}{r}$，利用

$\nabla^2\frac{1}{r}=-4\pi\delta(\boldsymbol{r})$，可得

$$(H-E)\psi_0=\frac{2\pi\hbar^2}{\mu}\delta(\boldsymbol{r}) \tag{11}$$

这说明在正则奇点($r=0$)邻域($0<r<\infty$)中得出的级数解$W_2(r)$不能延拓到包括$r=0$点在内。

这样，所有情况下的（不管$l=0$与否）$W_2(r)$解均应摒弃。

(2) 球方势阱内部或自由粒子

径向方程为

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dR}{dr}+\left(\frac{2\mu E}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0, \tag{12}$$

即球Bessel方程。对应于$s_1=l$和$s_2=-(l+1)$的两个线性独立解分别为球Bessel函数和球Neumann函数。

$$j_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\ J_{l+\frac{1}{2}}(kr),\ k=\sqrt{2\mu E}/\hbar, E>0, \tag{13}$$

$$n_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}\ J_{-l-\frac{1}{2}}(kr),$$

它们都不是平方可积的(如$r\to\infty$也用此解)。因此借助于平方可积条件，并不能排除它们中的一个，而保留另外一个。但注意到$r\to 0$时，

$$j_l(kr)\longrightarrow\frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}\quad\propto r^l, \tag{14}$$

---

1) C. Cohen Tannoudji, et al., *Quantum Mechanics*, (1977, John Wiley & Sons).

$$\mathrm{n}_l(kr) \longrightarrow -\frac{(2l-1)!!}{(kr)^{l+1}} \propto r^{-l-1},$$

当 $l \neq 0$ 时，$n_l(kr)$ 解是物理上不能接受的，而

$$n_0(kr) = -\frac{\cos kr}{kr} \longrightarrow -\frac{1}{kr}, \quad (r \to 0) \tag{15}$$

并非Schrodinger方程的解（如把 $r = 0$ 点包括在内）。因此，如包括 $r = 0$ 点在内，三维自由粒子和球方势阱中粒子的波函数，只能取 $\mathrm{j}_l(kr)$。如不包括 $r = 0$ 点，例如处理散射问题（对 $r \to \infty$ 处波函数渐近行为有兴趣），或处理球方势阱外部波函数，则两种线性独立解或它们的某种线性叠加都可以。在散射情况，通常根据出射波边条件而取Hankel函数，$\mathrm{h}_l(kr) = \mathrm{j}_l(kr) + \mathrm{i}\,\mathrm{n}_l(kr)$。对于球方势阱外边的束缚态，则取虚宗量的Hankel函数。

形式如 $\psi \propto \frac{1}{r}$（当 $r \to 0$）的解为什么必须摒弃，还可如下论证。在中心力场中，

$$H = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2} + V(r), \tag{16}$$

其中

$$p_r = -\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \tag{17}$$

是径向动量。

$$(\psi, p_r\psi) = \int \mathrm{d}\Omega \int_0^\infty \psi^*\left[\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\psi\right] r^2 \mathrm{d}r$$

$$= \int \mathrm{d}\Omega \frac{\hbar}{\mathrm{i}} r^2 \psi^* \psi \Big|_0^\infty + \int \mathrm{d}\Omega \int_0^\infty \psi\left[\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)\psi\right]^* r^2 \mathrm{d}r$$

$$=\int \mathrm{d}\Omega \frac{\hbar}{\mathrm{i}} r^2 \psi^* \psi \Big|_0^\infty + (p_r\psi,\ \psi) \tag{18}$$

为保证p_r(因而H)的厄密性，$(\psi,\ p_r\psi)=(p_r\psi,\ \psi)$，上式右边第一项必须为0。对于束缚态，要求$\lim\limits_{r\to\infty} r\psi=0$。但形式如$\psi\propto\frac{\mathrm{i}}{r}$（当$r\to0$）的解，$r^2\psi^*\psi\Big|_{r=0}\neq0$，因而无法保证$r^2\psi^*\psi\Big|_0^\infty=0$，即不能保证$p_r$的厄密性。

Messiah书中[1]给出过类似的论证。按p_r的厄密性要求，

$$\begin{aligned}
0 &= (\psi,\ p_r\psi)-(p_r\psi,\ \psi) \\
&= \int [\psi^* p_r \psi-(p_r\psi)^*\psi]\mathrm{d}^3x \\
&= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\int \mathrm{d}\Omega \int_0^\infty \mathrm{d}r \frac{\partial}{\partial r}|r\psi|^2 = \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\int \mathrm{d}\Omega\, |r\psi|^2\Big|_0^\infty
\end{aligned} \tag{19}$$

对于平方可积的态矢ψ，$\lim\limits_{r\to\infty} r\psi=0$，所以要求

$$\lim_{r\to0} r\psi=0 \tag{20}$$

对于中心力场中的径向波函数，$R(r)=u(r)/r$，则要求

$$\lim_{r\to0} u(r)=0 \tag{21}$$

2.3 二维中心力场

考虑到l_z为守恒量，取Schrödinger方程的解为$(H$、$l_z)$共

[1] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, (1961, North-Holland Publishing Company), vol.1.

同本征函数是方便的。

即令

$$\psi(\rho, \varphi)=R(\rho)e^{im\varphi} \tag{1}$$

则得出径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}\right)+V(\rho)\right]R(\rho)=ER(\rho) \tag{2}$$

$$m=0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

(1) 二维各向同性谐振子

取自然单位（$\hbar=\mu=\omega=1$），径向方程表为

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}+(2E-\rho^2)\right]R(\rho)=0 \tag{3}$$

考虑到$\rho\to\infty$时对波函数有界的要求，(见附录1)，令

$$R(\rho)=e^{-\rho^2/2}W(\rho), \tag{4}$$

$W(\rho)$满足

$$W''(\rho)+\left(\frac{1}{\rho}-2\rho\right)W'(\rho)+\left(2E-\frac{m^2}{\rho^2}-2\right)W(\rho)=0 \tag{5}$$

指标方程的两根分别为$s_1=|m|$，$s_2=-|m|$。对应于$s_1=|m|$根的级数解表为

$$W_1(\rho)=\rho^{|m|}\sum_{k=0}^{\infty}a_k\rho^k, (a_0\neq 0) \tag{6}$$

可以证明

$$a_{2n+1}=0,$$

$$a_{2n+2}=-\frac{(2E-2)-2(|m|+2n)}{(|m|+2n+2)^2-m^2}a_{2n}, \quad n=0,1,2,\cdots \tag{7}$$

上式右边分母不可能为0。为保证当$\rho\to\infty$时$R(\rho)$不发散。$W_1(\rho)$必中断为一个多项式。由此可求出

$$E=(2n_r+|m|+1), \text{（单位}\hbar\omega\text{）}, \quad n_r, |m|=0,1,2,\cdots, \tag{8}$$

此即二维各向同性谐振子的能量本征值。

可以证明，对应于$s_2=-|m|$的形式如(6)式的解与$W_1(\rho)$实际上是一个解。另外一个线性独立解可表为

$$W_2(\rho)=gW_1(\rho)\ln\rho+\rho^{-|m|}\sum_{k=0}^{\infty}b_k\rho^k,$$

$$(b_0\neq 0, g\neq 0) \tag{9}$$

它是不满足平方可积条件的。

现在分析一下在正则奇点$\rho=0$邻域解的行为。按波函数统计诠释，要求在包括$\rho=0$在内的任何有限体积元中找到粒子的几率为有限值。设当$\rho\to 0$，$R(\rho)\propto\frac{1}{\rho^s}$，则要求$s<1$（见第一章)。因此，$m\neq 0$情况下的$W_2(\rho)$是物理上不能接受的。但对于$m=0$情况，$\rho\to 0, W_2(\rho)\propto\ln\rho$，尚不能排除。

但函数$\psi_0=e^{-\rho^2/2}W_2(\rho)\propto\ln\rho$，（当$\rho\to 0$)，并非Schrödinger方程的解（如果把$\rho=0$点包括在内的话）。因为二维Laplace算子对$\ln\rho$的运算，得

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\ln\rho=-\delta(x)\delta(y), \tag{10}$$

所以

$$(H-E)\psi_0=\frac{\hbar^2}{2\mu}\delta(x)\delta(y) \tag{11}$$

二维氢原子的情况，与此相似。

(2) 二维自由粒子或圆方势阱内部

径向方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}\right)R(\rho)=ER(\rho), \tag{12}$$

即Bessel方程。其指标方程的两根为 $s=\pm m$，（为方便，取 $m>0$）。众所周知，$J_m(k\rho)$ 与 $J_{-m}(k\rho)$ 是线性相关的（$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar$）。除 $J_m(k\rho)$ 之外，另一个线性无关解通常取为

$$N_m(k\rho)=\frac{\cos m\pi\, J_m(k\rho)-J_{-m}(k\rho)}{\sin m\pi} \tag{13}$$

当 $\rho\to 0$，

$$J_m(k\rho)\propto\rho^m,\quad(m\geqslant 0),$$

$$N_m(k\rho)\propto\rho^{-m},\quad(m>0),\quad N_0(k\rho)\propto\ln k\rho \tag{14}$$

$N_m(k\rho)$ 解（$m>0$）应被摒弃的理由与前面相同，而 $N_0(k\rho)$ 又不是Schrödinger方程的解（如要把 $\rho=0$ 点包括在内）。因此，当包括 $\rho=0$ 点在内时，物理上可以接受的解只能取 $J_m(k\rho)$，（$m\geqslant 0$）。如不包括 $\rho=0$ 点，例如散射问题，或圆方势阱外部的波函数，则 $J_m(k\rho)$、$N_m(k\rho)$ 或它们的线性组合，都可以取。具体取法，根据物理上要求的边条件而定。

附录 I　二维各向同性谐振子

不含时间的Schrödinger方程为

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2\right\}\psi=E\psi \tag{1}$$

取 ψ 为守恒量完全集 (H, l_z) 的共同本征态，即令

$$\psi(\rho,\varphi)=R(\rho)e^{im\varphi}, \tag{2}$$

则（采用自然单位，$\mu=\omega=\hbar=1$）

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}+(2E-\rho^2)\right]R(\rho)=0,$$

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots。 \tag{3}$$

$\rho=0,\infty$ 为方程的两个奇点，当 $\rho\to\infty$ 时，方程(3)渐近地表为

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2}-\rho^2\right)R(\rho)=0,$$

所以

$$R(\rho)\propto e^{\pm\frac{1}{2}\rho^2},$$

考虑到波函数在无穷远处的有界条件，只能取 $R(\rho)\sim e^{-\frac{1}{2}\rho^2}$。

令

$$R(\rho)=e^{-\frac{1}{2}\rho^2}W(\rho), \tag{4}$$

则方程(3)化为

$$W''(\rho)+\left(\frac{1}{\rho}-2\rho\right)W'(\rho)+\left(2E-\frac{m^2}{\rho^2}-2\right)W(\rho)=0 \tag{5}$$

采用级数解法，在 $\rho\sim 0$ 邻域，$W(\rho)$ 展开为

$$W(\rho)=\rho^s\sum_{k=0}^{\infty}a_k\rho^k,\ (a_0\neq 0), \tag{6}$$

代入(5)式，得

$$\sum_{k=0}\{[(s+k)^2-m^2]\rho^{s+k-2}+$$

$$[2E-2-2(s+k)]\rho^{s+k}\}a_k=0 \tag{7}$$

根据最低次幂项系数要求为0，即得出指标方程 $s^2-m^2=0$，因此

$$s=\pm|m| \tag{8}$$

由(7)式可求出级数解的相邻项系数的关系

$$a_{k+2}=-\frac{(2E-2)-2(s+k)}{(s+k+2)^2-m^2}a_k \tag{9}$$

比较(7)式两边ρ^{s-1}项系数,并注意(8)式，可得出$a_1=0$。再根据(9)式，得$a_1=a_3=a_5=\cdots=0$，级数解(6)式中只剩下$k=2n$，($n=0,1,2,\cdots$) 项不为0。

由(9)式可看出，当$k\to\infty$，$\frac{a_{k+2}}{a_k}=\frac{2}{k}$。因此当$\rho\to\infty$时，级数解的行为与$e^{\rho^2}$相同。用这样的无穷级数解代入(4)式得出$R(\rho)\sim e^{\frac{1}{2}\rho^2}$，当$\rho\to\infty$时是发散的。因此物理上能接受的解，必要求级数中断为一个多项式。

对于$s=|m|$根，(9)式化为（$k=2n$）

$$a_{2n+2}=-\frac{(2E-2)-2(|m|+2n)}{(|m|+2n+2)^2-m^2}a_{2n},\quad n=0,1,2,\cdots \tag{10}$$

右边分母不可能为0。如要求级数中断,则必须在$n=n_r(n_r=0,1,2,\cdots)$处，

$$(2E-2)-2(|m|+2n_r)=0, \tag{11}$$

即

$$E=(2n_r+|m|+1),$$

添上能量自然单位，得

$$E=(2n_r+|m|+1)\hbar\omega,\quad n_r,|m|=0,1,2,\cdots \tag{12}$$

这就是二维各向同性谐振子的能量本征值。

对于$s=-|m|$,(9)式化为

$$a_{2n+2}=-\frac{(2E-2)+2|m|-4n}{(-|m|+2n+2)^2-m^2}a_{2n} \tag{13}$$

对应于能量(12)，除$m=0$外，上式分子不可能为0,而分母为

$$(2n+2)(2n+2-2|m|)=4(n+1)(n-|m|+1)。$$

当$n=(|m|-1)$时，分母为0。因此要求$a_{2|m|-2}=0$,再联合(12)式，可得

$$a_{2|m|-2}=a_{2|m|-4}=\cdots=a_2=a_0=0。 \tag{14}$$

这与假设 $a_0 \neq 0$ 矛盾。因此径向方程的另一个线性独立解需要用另外方法求出。即形式如(6)式的解只存在一个*。另一个线性独立解表成

$$W_2(\rho) = gW_1(\rho)\ln\rho + \rho^{-|m|}\sum_{k=0} b_k \rho^k, (g \neq 0), \quad (15)$$

其中$W_1(\rho)$即(6)式中$s=|m|$时的解，$W_2(\rho)$解不是平方可积的，这就是吴大猷先生的书中认为应该予以摒弃的理由。但恰当的论据（见正文）应如下：对于$m \neq 0$情况，当$\rho \to 0$时，$W_2(\rho) \propto \frac{1}{\rho^{|m|}}$，是波函数的统计诠释所不允许的（见第一章）。而对于$m=0$情况，当$\rho \to 0$时，$W_2(\rho) \propto \ln\rho$，它不是Schrödinger方程的解（如包括$\rho=0$点在内）。总之，$s=-|m|$根所相应的第二解$W_2(\rho)$应予以抛弃。

对于$s=|m|$根相应的解，还可以表成合流超几何函数。在径向方程(3)中，考虑到解在$\rho \to 0$和$\rho \to \infty$的渐近行为，令

$$R(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho^2} \rho^{|m|} u(\rho), \quad (16)$$

则

$$u'' + \left(\frac{2|m|+1}{\rho} - 2\rho\right)u' + [2E - 2(|m|+1)]u = 0 \quad (17)$$

---

* 如认可(14)式，也会发现这样得出的级数解与$s=|m|$根相应的解是同一解。因为此时级数的不为0的首项从$a_{2|m|}$开始，此时首项$\sim \rho^{-|m|}\rho^{2|m|} = \rho^{|m|}$，而相邻项系数的关系为（在(9)式中取$k=2|m|+2\nu$，$(\nu=0,1,2,\cdots)$）

$$a_{2|m|+2\nu+2} = -\frac{(2E-2)+2|m|-2(2|m|+2\nu)}{(-|m|+2|m|+2\nu+2)^2-m^2} a_{2|m|+2\nu}$$

$$= -\frac{(2E-2)-2(|m|+2\nu)}{(|m|+2\nu+2)^2-m^2} a_{2|m|+2\nu}, \quad \nu=0,1,2,$$

这与(10)式实际上是相同的。

作变数替换，令

$$\xi = \rho^2, \tag{18}$$

则

$$\xi \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\xi^2} + (|m|+1-\xi)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi} + \left[\frac{E}{2} - \frac{|m|+1}{2}\right]u = 0 \tag{19}$$

与合流超几何方程

$$z\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}z^2} + (c-z)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z} - au = 0 \tag{20}$$

相比，参数

$$c \sim |m|+1, \quad a \sim \frac{|m|+1}{2} - \frac{E}{2}. \tag{21}$$

此方程在 $z=0$ 邻域解析的解表成 $\mathrm{F}(a, c, z)$,

$$\mathrm{F}(a, c, z) = 1 + \frac{a}{c}\frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots. \tag{22}$$

在一般情况下，它是一个无穷级数。可证明，当 $z\to\infty$，其发散性与 e^z 相同。用这样的解代入(16)式，所得出的波函数在 $\rho\to\infty$ 时是无界的，物理上不能接受。因此物理上允许的解只能为一个多项式，即要求无穷级数从某一项开始就中断。从(22)式可看出，必要求 a 为某个负整数。因此

要求

$$\frac{|m|+1}{2} - \frac{E}{2} = -n_r, \quad n_r = 0, 1, 2, \cdots,$$

即

$$E = (2n_r + |m|+1), \quad n_r, |m| = 0, 1, 2, \cdots, \tag{23}$$
$$= (n+1), \qquad n = 2n_r + |m| = 0, 1, 2, \cdots,$$

与(12)式完全相同。对于给定能级(n)，$|m| = n, n-2, n-4, \cdots (\geqslant 0)$，所以简并变为，$f_n = (n+1)$，诸简并态的宇称相同，$\pi = (-)^n$。与本征值(23)相应的本征函数可表成

$$\psi_{n_r m}(\rho,\varphi)\sim e^{-\frac{1}{2}\rho^2}\rho^{|m|}F(-n_r,|m|+1,\rho^2)e^{im\varphi} \tag{24}$$

附录 2　三维各向同性谐振子

径向方程表为（自然单位）

$$R''+\frac{2}{r}R'+\left(2E-r^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)R=0, l=0,1,2,\cdots。 \tag{1}$$

$r=0$、∞是方程的两个奇点。当$r\to\infty$，方程化为

$$R''-r^2R=0$$

所以$R\propto e^{\pm\frac{1}{2}r^2}$。按波函数在$r\to\infty$时有界要求，只能取$R\propto e^{-\frac{1}{2}r^2}$渐近形式。令

$$R(r)=e^{-\frac{r^2}{2}}W(r), \tag{2}$$

则(1)式化为

$$W''+\left(\frac{2}{r}-2r\right)W'+\left[2E-3-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]W=0 \tag{3}$$

采用级数解法，令

$$W(r)=r^s\sum_{k=0}^{\infty}a_k r^k,\quad (a_0\neq 0), \tag{4}$$

代入(3)式，得

$$\sum_{k=0}^{\infty}\{[(s+k)(s+k+1)-l(l+1)]r^{s+k-2}+$$
$$[2E-3-2(s+k)]r^{s+k}\}a_k=0, \tag{5}$$

由r^{s-2}项系数，可得出指标方程$s(s+1)-l(l+1)=0$。由此求

出两个根.

$$s = l \text{ 或 } -(l+1) \tag{6}$$

可见两根之差$(2l+1)$为整数。由(5)式的r^{s-1}项系数得出

$$[(s+1)(s+2)-l(l+1)]a_1=0 \tag{7}$$

对于$s=l$，上式给出$a_1=0$。而对于$s=-(l+1)$，上式给出$2la_1=0$，所以$l\neq 0$时，$a_1=0$，($l=0$时，并不要求a_1为0)。

按(5)式，可给出级数相邻项的系数的关系

$$a_{k+2}=-\frac{[2E-3-2(s+k)]}{(s+k+2)(s+k+3)-l(l+1)}a_k \tag{8}$$

对于$s=l$，由于$a_1=0$，因而$a_3=a_5=\cdots=0$，只剩下$k=2n(n=0,1,2,\cdots)$项，而

$$a_{2n+2}=\frac{-[2E-3-2(l+2n)]}{(2n+2)(2n+2l+3)}a_{2n} \tag{9}$$

类似于二维谐振子的讨论，要求级数中断为一个多项式，即要求$n=n_r$时，

$$2E-3-2(l+2n_r)=0$$

即能量本征值为（添上自然单位）

$$E=(2n_r+l+3/2)\hbar\omega,\ n_r,\ l=0,1,2,\cdots \tag{10}$$

对于$s=-(l+1)$，(8)式化为（为不与$s=l$的解相混，把系数a换成b）

$$b_{k+2}=-\frac{(2E+2l-1-2k)}{(k+2)(k-2l+1)}b_k, \tag{11}$$

计算表明，对于$k=2n+1$(奇数)项，给不出线性无关的解。而对于$k=2n$，

$$b_{2n+2}=-\frac{(2E+2l-1-4n)}{(2n+2)(2n-2l+1)}b_{2n}, \tag{12}$$

右边分母不可能为0。因而可得出形式如下的解

$$W_2(r)=r^{-l-1}\sum_{n=0}^{\infty} b_{2n}\cdot r^{2n},\ (b_0\neq 0) \tag{13}$$

它与$s=l$根相应的解是线性无关的。由(12)式可知$b_{2n+2}/b_{2n}\to\frac{1}{n}$（当$n\to\infty$），形式如(4)式的无穷级数解，$W_2(r)\sim e^{r^2}$，($r\to\infty$)。这样得出的径向波函数在$r\to\infty$时是发散的，当然也不是平方可积的。但如§2.2所示，我们也可以让能量取适当的值，使级数中断为一个多项式，（见§2.2，（9）式），因而波函数平方可积。$W_2(r)$解必须抛弃的理由是：对于$l\neq0$情况，当$\rho\to0$时，$W_2(r)\sim 1/r^{l+1}$，是波函数统计诠释所不能允许的（见第一章）。而对于$l=0$情况，当$\rho\to0$时，$W_2(r)\propto\frac{1}{r}$不是Schrödinger方程的解（如把$r=0$点包括在内）。

对于$s=l$根相应的解，还可方便地表成合流超几何函数的形式。考虑到径向波函数$R(r)$在$r\to0$和$r\to\infty$的渐近行为，在径向方程(1)式中，令

$$R(r)=r^l e^{-\frac{1}{2}r^2}u(r). \tag{14}$$

则

$$u''+\frac{2}{r}(l+1-r^2)u'+[2E-(2l+3)]u=0, \tag{15}$$

令

$$\xi=r^2, \tag{16}$$

则

$$\xi\frac{d^2u}{d\xi^2}+(l+3/2-\xi)\frac{du}{d\xi}+\left(\frac{E}{2}-\frac{l+3/2}{2}\right)u=0. \tag{17}$$

属于合流超几何方程（见附录1，(20)式），

$$a \sim \frac{l+3/2}{2} - \frac{E}{2}, \quad c \sim l+3/2 \tag{18}$$

与二维谐振子类似，要求 a 为负整数，使级数解中断为一个多项式，即

$$\frac{l+3/2}{2} - \frac{E}{2} = -n_r$$

所以

$$\begin{aligned} E &= (2n_r + l + 3/2), \quad n_r = 0,1,2,\cdots, \\ &= (N + 3/2), \quad N = 2n_r + l = 0,1,2,\cdots, \end{aligned} \tag{19}$$

与(10)式相同。对于给定能级(N)，

$l = N$，$N-2, N-4, \cdots .1$或0，(视N=奇或偶而定)。

因而能级简并度为

$$f_N = \sum_{l=N,N-2,\cdots} (2l+1) = \frac{1}{2}(N+1)(N+2) \tag{20}$$

诸简并态具有相同宇称，$\pi = (-1)^N$。

对应于能量本征值(19)式,本征函数可表成(自然单位)

$$\psi_{n_r lm}(r, \theta, \varphi) \propto r^l e^{-r^2/2} F(-n_r, l+3/2, r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi) \tag{21}$$

第三章　束缚态存在的条件

按照波函数$\psi(r)$在无穷远处的渐近行为，一个体系的量子态可以分为束缚态与非束缚态（包括游离态与散射态）。它们分别对应于不同的物理情况。非束缚能量可连续变化，而束缚定态的能量则是量子化的。求解束缚定态能量是量子力学中最经常碰到的本征值问题。在坐标表象中其边条件表现为：要求当$|r|\to\infty$时，$\psi(r)$迅速趋于0，并保证波函数可以归一化。一个粒子是否存在束缚态，视势场的性质而定。它的存在往往表现为对势场参量（强度，力程等）有一定要求。对于自由粒子，不存在束缚定态。对于有的势场（例如对称方势阱），总是存在有束缚定态，而有的势场（例如非对称方势阱、三维球方势阱）则可能不存在束缚定态。不同势场的束缚能级的数目也不相同，有的势场（例如谐振子势，库仑场等）可以有无限多条束缚能级，有的势场则只存在少数束缚定态。以下就几种常见的势场进行分析。

3.1　一维对称方势阱

我们将证明：**一维对称方势阱中的粒子，至少有一个束缚定态。**

考虑一维对称方势阱

$$V(x)=\begin{cases}-V_0, & |x|<a, \\ 0, & |x|>a,\end{cases} \tag{1}$$

如图3-1所示。

显然$V(x)$具有反射对称性，$V(-x)=V(x)$，而由于一维

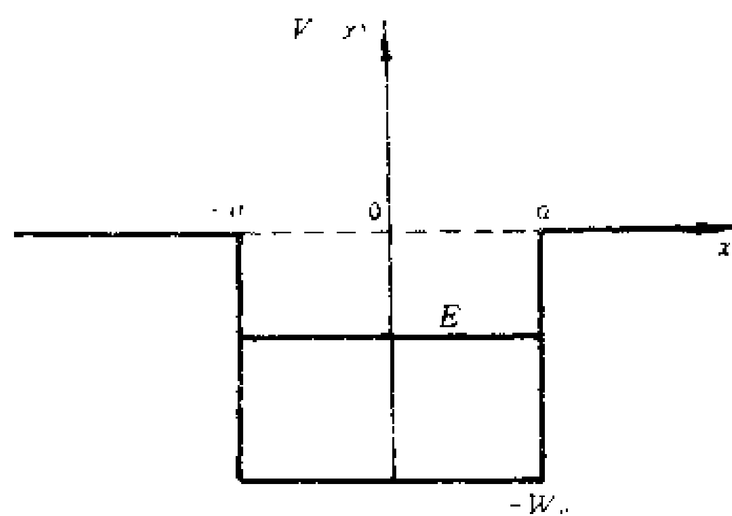


图 3-1

束缚定态（$E<0$）是不简并的，由此可以判断它们必定具有确定的宇称（见附录）。下面分别进行分析。

偶宇称态

由定态Schrödinger方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi''(x)+V(x)\psi(x)=E\psi(x), \tag{2}$$

容易解出，

$$\psi(x)=\begin{cases} e^{-\beta x}, & x>a, \\ A\cos k'x, & -a<x<a, \\ e^{\beta x}, & x<-a, \end{cases} \tag{3}$$

其中

$$\begin{aligned} \beta &= \sqrt{-2\mu E}/\hbar>0, \\ k' &= \sqrt{2\mu(E+W_0)}/\hbar>0, \end{aligned} \tag{4}$$

而

$$\boxed{\beta^2+k'^2=2\mu W_0/\hbar^2} \tag{5}$$

利用 $x=a$（或 $x=-a$）处 ψ'/ψ 连续条件，可得

$$\boxed{\beta = k' \tan k' a} \tag{6}$$

联合(5)式与(6)式，即可确定偶宇称态的能量本征值，见图3-2。可以看出，图中两条曲线至少有一个交点，即至少存在一个束缚定态（宇称为偶）。如势阱深度 W_0 足够大，还可能存在更多的束缚能级。例如，当 $\sqrt{2\mu W_0}/\hbar \geqslant \pi/a$，就会出现第二条偶宇称束缚能级，等等。

奇宇称态

类似地可以求出

$$\boxed{\beta = -k' \cot k' a} \tag{7}$$

联合(5)式与(7)式，即可定出奇宇称能级，见图3-3。与偶宇称态不同，图3-3中两条曲线并不一定有交点。换言之，一维对称方势阱中并不一定存在奇宇称束缚能级。而至少有一条奇宇称束缚能级的条件为

$$\sqrt{2\mu W_0}/\hbar \geqslant \frac{\pi}{2a}, \tag{8}$$

或

$$8\mu W_0 a^2 \geqslant \pi^2 \hbar^2,$$

这就是对势阱深度 W_0 和宽度 a 的要求。

方势阱有两个特征长度，即 a 与 $\hbar/\sqrt{2\mu W_0}$。定义无量纲参数

$$R = \sqrt{2\mu W_0}\, a/\hbar, \tag{9}$$

确定偶宇称能级的公式(5)与(6)可改写成

$$\xi \tan \xi = \eta,$$

$$\xi^2 + \eta^2 = R^2, \tag{10}$$

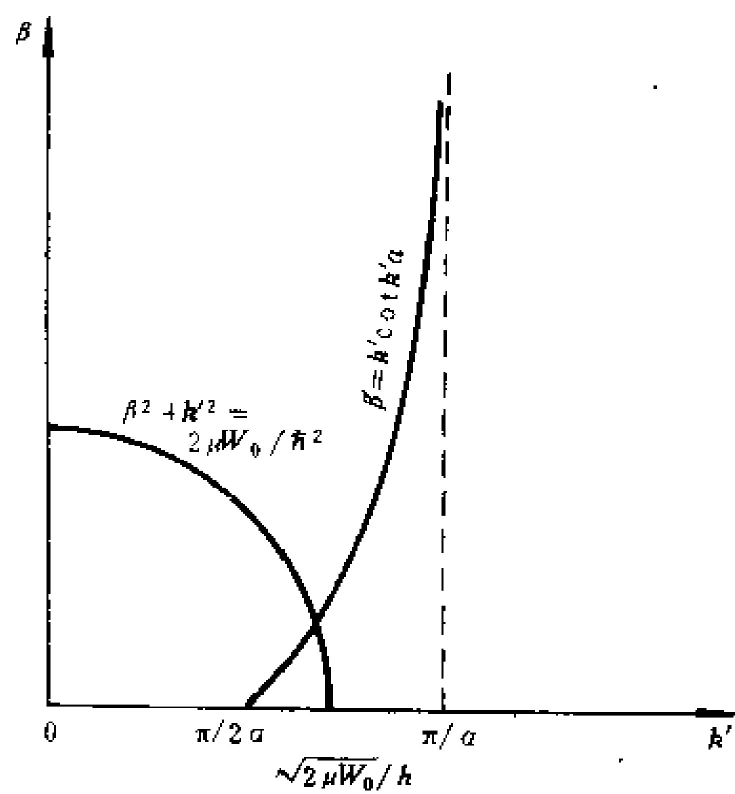

β
β = k′cot k′a
β² + k′² =
2μW₀ / ℏ²
0
π/2a
π/a
k′
√2μW₀/ℏ

图 3-2

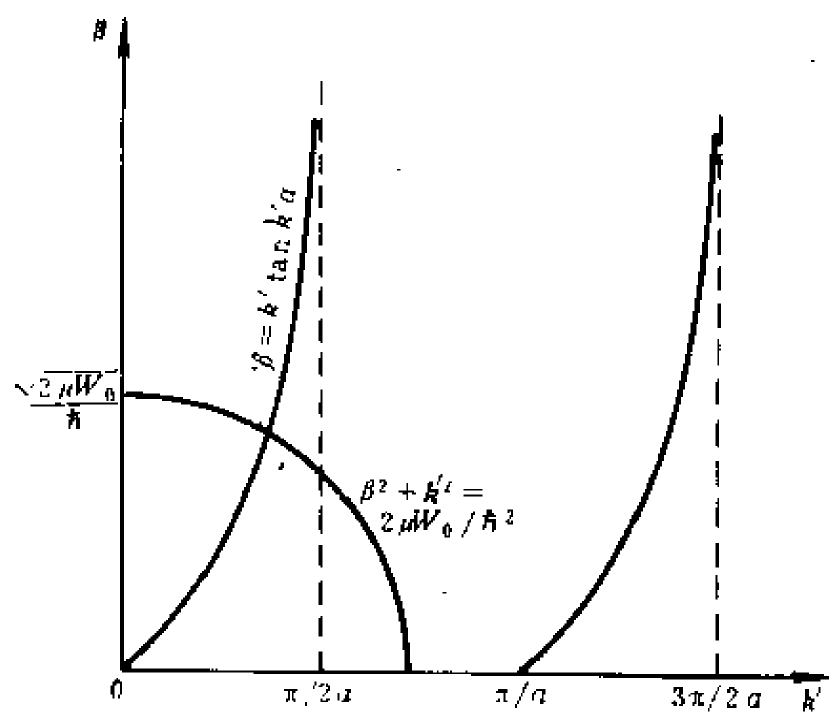

β
β = k′tan k′a
√2μW₀ / ℏ
β² + k′² =
2μW₀ / ℏ²
0
π/2a
π/a
3π/2a
k′

图 3-3

其中

$$\xi = k' a, \quad \eta = \beta a \tag{11}$$

设方势阱很浅（W_0很小），或很窄（a很小），我们来研究一下唯一存在的束缚态（基态）能级和波函数。此时，$R \ll 1$，因而$\xi \ll 1$，$\eta \ll 1$，(10)式中

$$\begin{aligned} &\xi \tan \xi \approx \xi^2 = \eta, \\ &R^2 = \xi^2 + \eta^2 \approx \eta + \eta^2 \approx \eta, \end{aligned} \tag{12}$$

代入(11)式，

$$\eta^2 = \beta^2 a^2 = -2\mu E a^2 / \hbar^2 = R^4$$

因此

$$E = -\frac{\hbar^2 R^4}{2\mu a^2} = -\frac{2\mu W_0^2 a^2}{\hbar^2} \tag{13}$$

此即基态能量。利用

$$\begin{aligned} &\xi^2 \approx \eta \approx R^2, \text{ 所以 } \xi \approx R, \; k' \approx R/a, \\ &\beta a = \eta \approx R^2, \text{ 所以 } \beta \approx R^2/a, \end{aligned} \tag{14}$$

基态波函数可以表成

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-R^2 x/a}, & x > a, \\ A\cos(Rx/a), & -a < x < a, \\ e^{R^2 x/a}, & x < -a, \end{cases} \tag{15}$$

利用$x = a$点$\psi(x)$连续的条件，可定出

$$1/A = \cos R \; e^{R^2} \tag{16}$$

粒子处于势阱内部（$|x| < a$）的几率可估算如下，

$$P = \frac{\int_0^a \cos^2(Rx/a)\,dx}{\int_0^a \cos^2(Rx/a)\,dx + \int_0^a \cos^2 R\, e^{2R^2(1-\frac{x}{a})}\,dx} \tag{17}$$

由于 $R\ll 1, \cos R\approx 1, \cos(Rx/a)\approx 1$,

$$\int_a^\infty e^{2R^2\left(1-\frac{x}{a}\right)}\mathrm{d}x=a e^{2R^2}\int_1^\infty e^{-2R^2 y}\mathrm{d}y\,, \qquad (y=x/a)$$

$$=\frac{a}{2R^2},$$

所以

$$P\approx\frac{a}{a+a/2R^2}=\frac{1}{1+\dfrac{1}{2R^2}}\approx 2R^2\ll 1 \tag{18}$$

可见此时粒子虽然处于束缚态（能量～0^-，见(13)式），但在势阱内部的几率极小，主要停留在势阱之外，因此并不违反测不准关系。

利用本题结果和变分法可以证明，如图3-4所示一维势阱，即 $V(x)<0$，($|x|\to\infty$，$V(x)\to 0$)，至少有一条束缚能级。

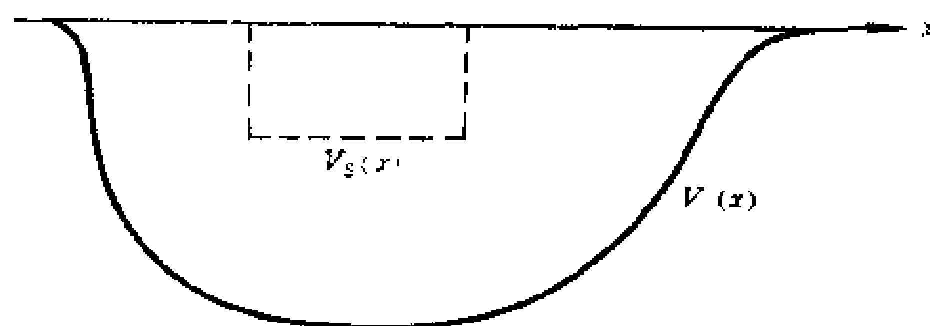


图 3-4

提示：试构造一个方势阱 $V_S(x)$，使

$$V_S(x)>V(x)，（对所有 x），\tag{19}$$

由于 $|x|\to\infty$，$V(x)$ 和 $V_S(x)$ 都趋于0，可在相同边条件下来讨

论其本征值问题，前面已经证明$V_S(x)$至少有一条束缚能级。再用变分法（用V_S势场产生的基态波函数作为试探函数）就可证明$V(x)$场至少产生一条更低的束缚能级。

3.2 一维半壁无限高方势阱

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0,\\ -W_0, & 0<x<a,\\ 0, & x>a。\end{cases} \qquad (1)$$

对于束缚态（$E<0$），波函数可表为

$$\psi(x)=\begin{cases}0, & x<0,\\ A\sin k'x, & 0<x<a,\\ e^{-\beta x}, & x>a,\end{cases} \qquad (2)$$

其中

$$\begin{aligned}k'&=\sqrt{2\mu(E+W_0)}/\hbar>0,\\ \beta&=\sqrt{-2\mu E}/\hbar>0\end{aligned} \qquad (3)$$

写出波函数(2)时，已考虑了$x=0$处的边条件（即$\psi(x)\equiv 0$，$x<0$；而$\psi(x)$在$x=0$连续）。根据$x=a$点，ψ'/ψ 连续条件可得出

$$\beta=-k'\cot k'a \qquad (4)$$

可以看出，它与确定对称方势阱的奇宇称能级公式（见§3.1，(7)式）完全相同。其原因在于，它们在$x=0$点满足相同的边条件，即$\psi(0)=0$，$x=0$是波函数的节点。根据§3.1的分析，也可得出下列结论：对于半壁无限高的势阱，只当

$$8\mu W_0 a^2\geqslant\pi^2\hbar^2 \qquad (5)$$

时，才至少有一条束缚态能级。此结果可以理解如下：由于左侧半壁无限高势垒的存在，使$\psi(x)\equiv 0$，（对$x<0$）这就迫使粒子几率分布往右边挪动，只有当阱宽和阱深满足条件(5)时，才能

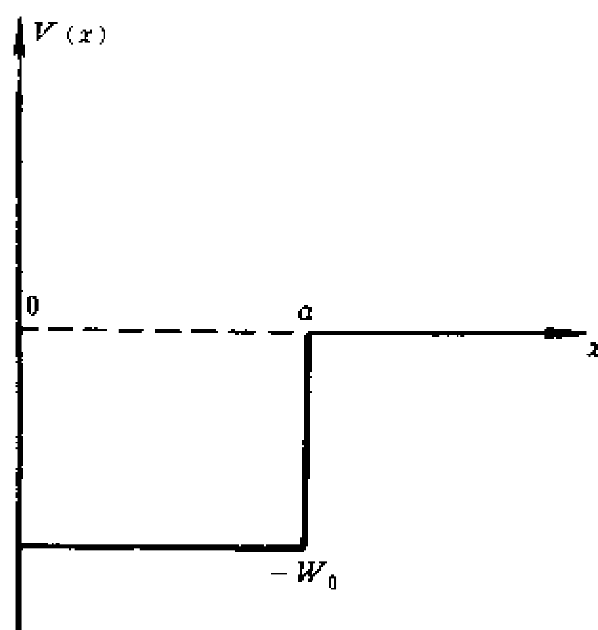


图 3-5

使当 $x\to\infty$ 时，$\psi(x)\to 0$，以形成束缚态。从数学上来看，为让 $0<x<a$ 区域中的波函数 $\psi(x)=A\sin k'x$ 与 $x>a$ 区域中的波函数 $\psi(x)=e^{-\beta x}$ 在 $x=a$ 处光滑地衔接，必须 $a\geqslant\lambda/4$（λ 为阱内粒子的de Broglie波长）。

当阱内开始出现第一条束缚能级时，$E\sim 0^-$，$k'=\sqrt{2\mu W_0}/\hbar$，所以在阱内粒子de Broglie波长 $\lambda=\dfrac{2\pi}{k'}=\dfrac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\mu W_0}}$，可以看出 $a\geqslant\lambda/4$ 条件就是(5)式。

讨论：如图3-6所示的势场是否一定存在束缚能级？

3.3 不对称方势阱

图3-7所示不对称方势阱

$$V(x)=\begin{cases}V_1, & x<0,\\ 0, & 0<x<a,\\ V_2, & x>a,\end{cases}\tag{1}$$

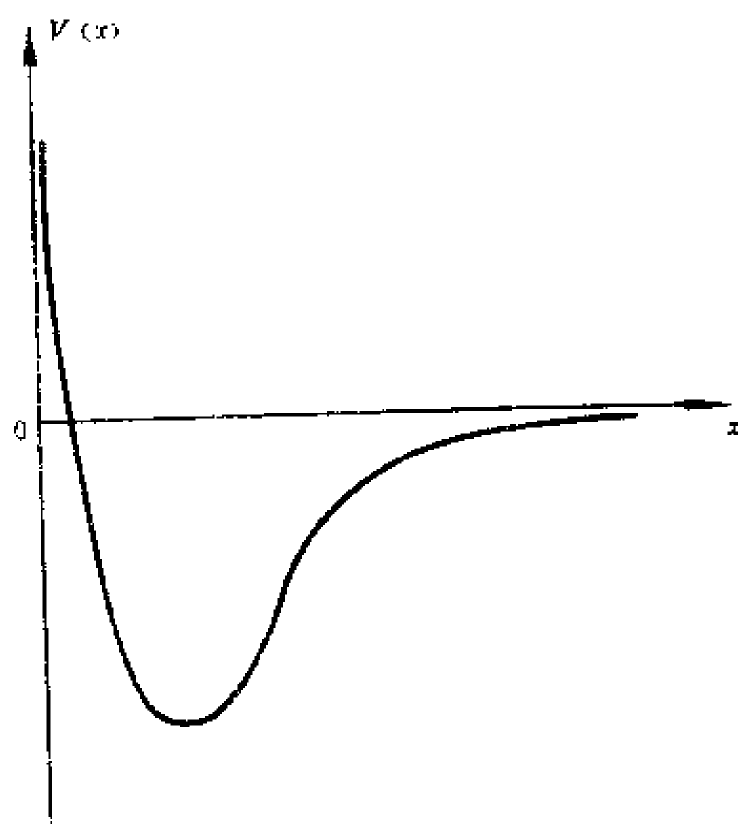


图 3-6

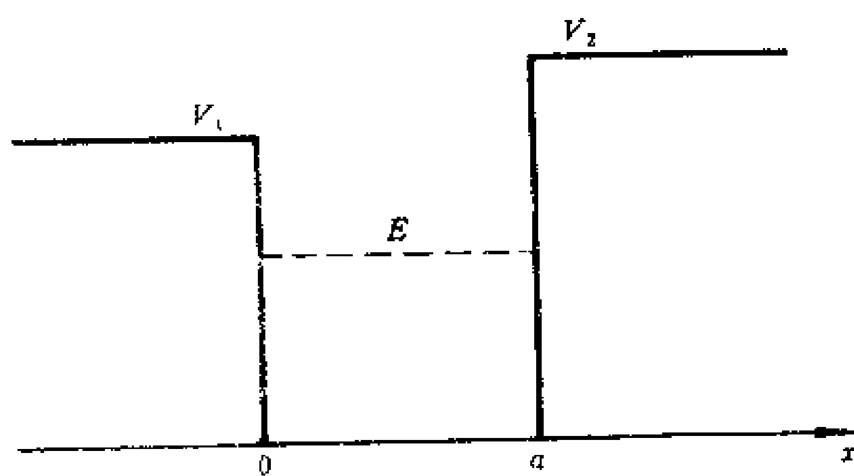


图 3-7

考虑$E<V_1<V_2$情况。

波函数可表为

$$\psi(x)=\begin{cases}e^{\beta_1 x}, & x<0,\\ A\sin(kx+\delta), & 0<x<a,\\ Be^{-\beta_2 x}, & x>a,\end{cases} \tag{2}$$

其中

$$\begin{aligned}\beta_1&=\sqrt{2\mu(V_1-E)}/\hbar,\\ k&=\sqrt{2\mu E}/\hbar,\\ \beta_2&=\sqrt{2\mu(V_2-E)}/\hbar\end{aligned} \tag{3}$$

根据$x=0$和$x=a$处，$\psi'/\psi=(\ln\psi)'$连续的条件可分别得出

$$k\cot\delta=\beta_1=\sqrt{2\mu V_1/\hbar^2-k^2}\ , \tag{4}$$

$$k\cot(ka+\delta)=-\beta_2=-\sqrt{2\mu V_2/\hbar^2-k^2}, \tag{5}$$

等价于

$$\sin\delta=\hbar k/\sqrt{2\mu V_1}\ , \tag{4'}$$

$$\sin(ka+\delta)=-\hbar k/\sqrt{2\mu V_2}\ , \tag{5'}$$

消去δ，得出

$$\boxed{ka=n\pi-\sin^{-1}\left(\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_1}}\right)-\sin^{-1}\left(\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_2}}\right),} \tag{6}$$

$$n=1,2,3,\cdots。$$

反三角函数值取在$(0,\pi/2)$范围中。从(6)式如能找出根k_n，则相应的能量本征值即

$$E_n=\hbar^2k_n^2/2\mu \tag{7}$$

一般说来，对每个n值，可找出一个根$k_n(E_n)$。随n增大，E_n也增大，n可做为能级位置编号。但此不对称势阱是否一定存在至少一条束缚态能级？为此我们来分析$n=1$情况（最低的能级）。考虑到反三角函数$\sin^{-1}x$的宗量x必须满足$|x|\leqslant 1$，所以（注意$k\geqslant 0$）

即

$$\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_1}}\leqslant 1, \tag{8}$$

$$0\leqslant k\leqslant\sqrt{2\mu V_1}/\hbar$$

当势阱出现第一条束缚能级（$n=1$）时，$k=\sqrt{2\mu V_1}/\hbar-0$，此时

$$\sin^{-1}\left(\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_1}}\right)=\frac{\pi}{2}-0,$$

$$\sin^{-1}\left(\frac{\hbar k}{\sqrt{2\mu V_2}}\right)=\sin^{-1}\sqrt{V_1/V_2},$$

此时(6)式($n=1$)化为

$$\boxed{a\sqrt{2\mu V_1}/\hbar\geqslant\frac{\pi}{2}-\sin^{-1}\sqrt{V_1/V_2},} \tag{9}$$

这就是存在第一条束缚能级的条件。可以看出，当$V_1=V_2$（对称方势阱），(9)式总是满足的，即总是至少有一条束缚能级。反之若$V_2\to\infty$（半壁无限高势阱），(9)式化为

$$a\sqrt{2\mu V_1}/\hbar\geqslant\pi/2,$$

即

$$\boxed{8\mu V_1 a^2\geqslant\pi^2\hbar^2,} \tag{10}$$

与§3.2中(5)式相同。

讨论：如图3-8所示的势阱是否至少存在一个束缚能级？

3.4 δ 势阱

一个单纯的δ势阱

$$V(x)=-\gamma\delta(x),\ \gamma>0, \tag{1}$$

可以证明，它有且只有一个束缚定态（见§7.1），能量为

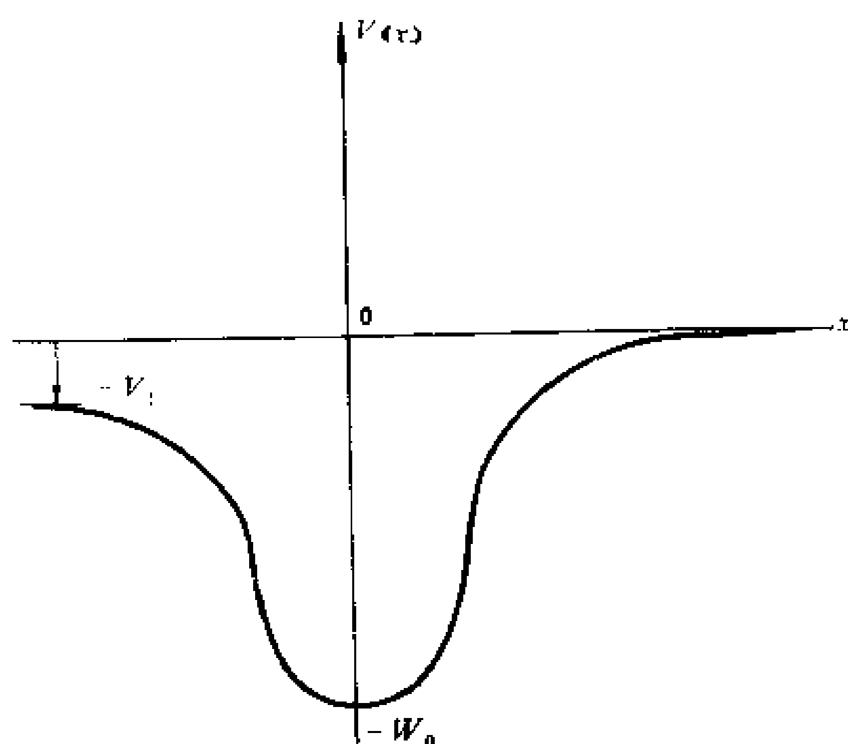


图 3-8

$$E=-\frac{1}{2}\frac{\mu\gamma^2}{\hbar^2},$$

相应的归一化波函数为

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{L}}e^{-|x|/L},\ (L=\hbar^2/\mu\gamma,\ \text{特征长度}),\tag{3}$$

是偶宇称态。

现在我们来分析在一侧有无限高势垒时的δ势阱是否存在束缚定态。如图3-9所示，

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0,\\ -\gamma\delta(x-a), & x>0,(\gamma,a>0)\end{cases}\tag{4}$$

Schrödinger方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi-\gamma\delta(x-a)\psi=E\psi\tag{5}$$

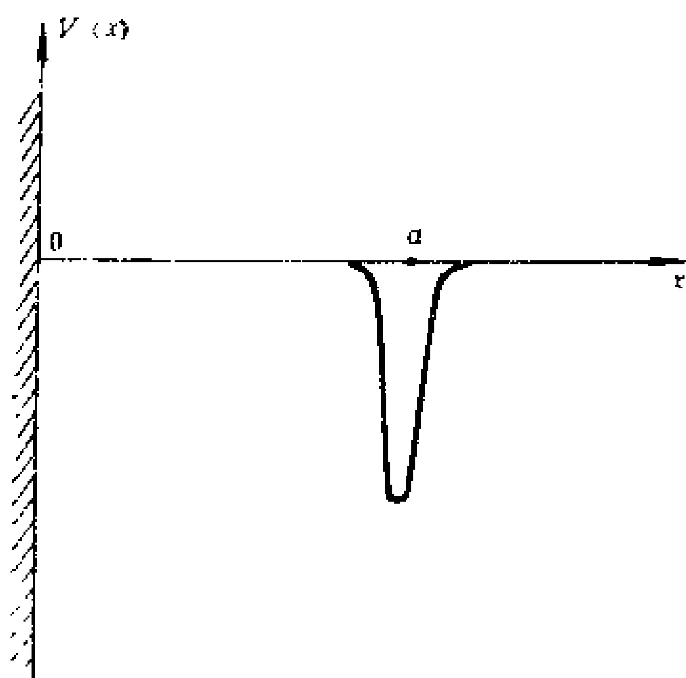


图 3·9

对于束缚态（$E<0$），令

$$\beta=\sqrt{-2\mu E}/\hbar, \tag{6}$$

则

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}-\beta^2\psi+\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\delta(x-a)\psi=0 \tag{7}$$

积分 $\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon}dx\,(\varepsilon\to0)$，得 ψ' 的跃变条件

$$\psi'(a^+)-\psi'(a^-)=-\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\psi(a) \tag{8}$$

在 $x\neq a$ 处，方程(5)化为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi-\beta^2\psi=0, \tag{9}$$

边条件为

$$\psi(0)=0,\quad \psi(\infty)=0\ (\text{束缚态})。$$

因此

$$\psi(x)=\begin{cases}\operatorname{sh}\beta x, & 0\leqslant x<a,\\ Ae^{-\beta x}, & x>a\end{cases}\tag{10}$$

再根据$x=a$点$\psi(x)$连续条件及$\psi'(x)$跃变条件(8)分别得出

$$\operatorname{sh}\beta a=Ae^{-\beta a}=\psi(a),\tag{11}$$

$$-\beta Ae^{-\beta a}-\beta\operatorname{ch}\beta a=-\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\psi(a)\tag{12}$$

由(11)式和(12)式，可得

$$\beta a+\beta a\coth\beta a=\frac{2\mu\gamma a}{\hbar^2},\tag{13}$$

此即确定能级的公式。

现在来分析存在至少一条能级的条件。

当势阱出现第一条能级时，$E\sim0^-$，所以$\beta a\sim0^+$，利用

$$\lim_{\beta a\to0}\beta a\coth\beta a=\lim_{\beta a\to0}\frac{\beta a}{\tanh\beta a}=1,$$

(13)式化为

$$\frac{2\mu\gamma a}{\hbar^2}=\beta a+\beta a\coth\beta a=1+0$$

因此，至少存在一条束缚能级的条件为

$$\boxed{\frac{2\mu\gamma a}{\hbar^2}\geqslant1}\tag{14}$$

上面已提到，纯δ势阱肯定存在唯一的束缚能级。当一侧存在无限高势垒时，由于排斥作用（表现为$\psi(x)\equiv0$，对$x\leqslant0$），束缚态存在与否是要受到影响的。纯δ势阱的特征长度为$L=\hbar^2/\mu\gamma$，条件(14)即

$$a\geqslant L/2\tag{15}$$

即要求无限高势垒离开δ势阱较远($a \geqslant L/2$)，才能保证δ势阱中的束缚态能存在下去。显然，当$a \to \infty$（即$a \gg L/2$），$\beta a \to \infty$时，左侧无限高势垒的影响可以完全忽略，此时$\coth \beta a \to 1$，(13)式化为

$$\beta = \mu \gamma / \hbar^2,$$

即

$$E = -\frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} = -\frac{\mu \gamma^2}{2\hbar^2}, \tag{16}$$

与(2)式完全相同。

令　$\beta a = \eta$，(13)式化为

$$\eta (1 + \coth \eta) = \frac{2\mu \gamma a}{\hbar^2} \tag{17}$$

由于$\eta(1 + \coth \eta) \geqslant 1$，所以只当$\frac{2\mu\gamma a}{\hbar^2} \geqslant 1$时，(13)式或(17)式才有解。解出根$\eta$之后，利用$\eta = \beta a = a\sqrt{-2\mu E}/\hbar$，即可求出能级

$$E = -\frac{\hbar^2 \eta^2}{2\mu a^2} \tag{18}$$

3.5　三维球方势阱

如图3-10，三维球方势阱表为

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r > a, \\ -W_0, & r < a \end{cases} \tag{1}$$

中心力场的最低能级一定为s态（$l = 0$）。在此情况下，令径向波函数$R(r)$表为

$$R(r) = \chi(r)/r,$$

则$\chi(r)$满足

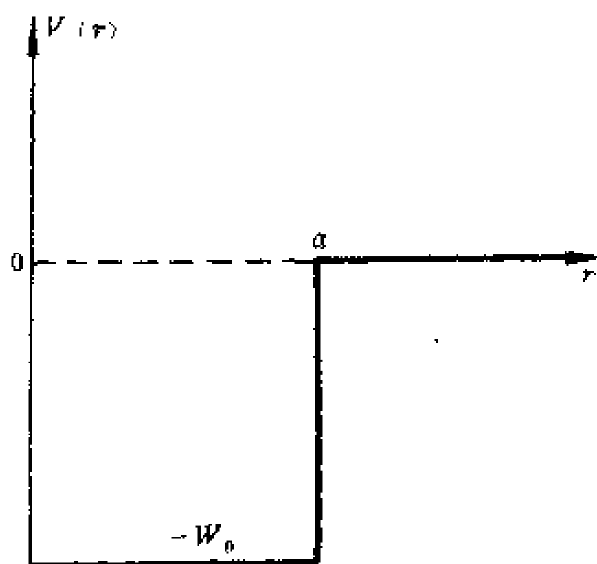


图 3-10

$$\begin{cases} \dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{d^2\chi}{dr^2}+(E+W_0)\chi=0, & r<a, \\ \dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{d^2\chi}{dr^2}+E\chi=0, & r>a, \end{cases} \tag{2}$$

以及边条件

$$\chi(0)=0。 \tag{3}$$

其可能存在的束缚态（$E<0$）解表为

$$\chi(r)=\begin{cases} A\sin k'r, & r<a, \\ e^{-\beta r}, & r>a, \end{cases} \tag{4}$$

其中

$$k'=\sqrt{2\mu(E+W_0)}/\hbar, \quad \beta=\sqrt{-2\mu E} \tag{5}$$

在 $r=a$ 处波函数及其微商连续的条件导致

$$\beta=-k'\cot k'a, \tag{6}$$

与§3.1(7)式完全相同。在这里边条件(3)式起了决定性作用。在一维对称方势阱的奇宇称态 $\psi(x)$ 的情形，要求 $\psi(0)=0$，与

这里(3)式相当。

附录　关于Schrödinger方程的解的几个定理

假设粒子在实势场$V(\boldsymbol{r})=V^*(\boldsymbol{r})$中运动，Schrödinger方程表为

$$H\psi=\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r})=E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{1}$$

则方程的解具有下列性质（定理1～4）：

定理1　设$\psi(\boldsymbol{r})$是方程(1)的解，对应能量本征值E，则$\psi^*(\boldsymbol{r})$也是方程(1)的解，对应的能量也是E。

证：因为$V^*=V$，H为厄密算子，本征值E必为实数。因此，(1)取复共轭，得

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V\right)\psi^*=E\psi^*, \tag{2}$$

定理得证。(注意，此定理对于含时间Schrödinger方程不一定成立。)

定理2　对应于某个能量本征值E，总可以找到方程(1)的一组完备的实解，(使凡属于E的任何解均可表成它们的线性叠加)。

证：考虑方程(1)的任意一个解$\psi(\boldsymbol{r})$。如它已是实解，则把它归入实数解的集合中去。如它是复解，则按定理1，$\psi^*(\boldsymbol{r})$也是方程(1)的一个解，并且对应的能量也是E。按线性方程解的叠加定理，$\varphi(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})+\psi^*(\boldsymbol{r})$ 和 $\chi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{i}[\psi(\boldsymbol{r})-\psi^*(\boldsymbol{r})]$ 也是方程(1)的解，并且彼此独立，都属于能量E，但$\varphi(\boldsymbol{r})$和$\chi(\boldsymbol{r})$均为实解。这说明，任意解（属于E）ψ和ψ^*均可用φ和χ的线性叠加来表达，即

$$\psi = \frac{1}{2}(\varphi + \mathrm{i}\chi),$$

$$\psi^* = \frac{1}{2}(\varphi - \mathrm{i}\chi)$$

推论 假设对应于某个能量本征值E，方程(1)的解无简并（即只有一个线性独立解），则解为实函数（除一个任意的常数因子之外）。例如一维束缚态，中心力场中粒子的基态(s态，$l=0$)，即属于这种情况。

定理3 设$V(\boldsymbol{r})$具有空间反射不变性，$V(-\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$，如$\psi(\boldsymbol{r})$为方程(1)的解且属于$E$，则$\psi(-\boldsymbol{r})$也是方程(1)的一个解，也属于$E$。

证：当$\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$时，$\nabla^2=\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)^2\to\left(\frac{\partial}{\partial(-\boldsymbol{r})}\right)^2=\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}\right)^2$，

方程(1)变为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(-\boldsymbol{r})+V(-\boldsymbol{r})\psi(-\boldsymbol{r})=E\psi(-\boldsymbol{r})$$

考虑到$V(-\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(-\boldsymbol{r})+V(\boldsymbol{r})\psi(-\boldsymbol{r})=E\psi(-\boldsymbol{r}) \tag{3}$$

即$\psi(-\boldsymbol{r})$也是(1)式的解，也属于E。

定理4 设$V(-\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$，则对应于任意一个能量本征值$E$，总可以找到方程(1)的一组完备的解，它们中每一个都具有确定的宇称（但各个解的宇称并不一定相同）。这样，属于E的任何解均可用它们的线性叠加来表示。

证：（证明方法与定理2相似。）设$\psi(\boldsymbol{r})$为(1)式的任一解，如没有确定宇称，按定理3，$\psi(-\boldsymbol{r})$也是式(1)的解，而$\psi(-\boldsymbol{r})$是不同于$\psi(\boldsymbol{r})$的解，虽然它们同属于E。做

$$f(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})+\psi(-\boldsymbol{r}),\quad g(\boldsymbol{r})=\psi(\boldsymbol{r})-\psi(-\boldsymbol{r}),$$

则$f(\boldsymbol{r})$与$g(\boldsymbol{r})$也是式(1)的解(同属E),但$f(\boldsymbol{r})$和$g(\boldsymbol{r})$是有确定宇称的,f为偶宇称,g为奇宇称。这样,式(1)的任何解$\psi(\boldsymbol{r})$和$\psi(-\boldsymbol{r})$(同属E),均可用$f(\boldsymbol{r})$和$g(\boldsymbol{r})$线性叠加来表示,即

$$\psi(\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}[f(\boldsymbol{r})+g(\boldsymbol{r})]$$

$$\psi(-\boldsymbol{r})=\frac{1}{2}[f(\boldsymbol{r})-g(\boldsymbol{r})]$$

推论 设$V(-\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r})$,而且对应于某能量$E$,式(1)解无简并(只有一个线性独立解),则该解必有确定的宇称。例如一维谐振子,一维对称方势阱即属这种情况。对于一维运动,有下列几个定理(定理5～6):

定理5 对于一维运动粒子,设$\psi_1(x)$与$\psi_2(x)$都是属于能量E的本征解,则

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=C\text{(常数,不依赖于}x\text{)。}\tag{4}$$

证:按题设,

$$\psi_1''+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(x))\psi_1=0,\tag{5}$$

$$\psi_2''+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V(x))\psi_2=0,\tag{6}$$

$\psi_2\times(5)-\psi_1\times(6)$,得

$$\psi_2\psi_1''-\psi_1\psi_2''=0$$

即

$$(\psi_2\psi_1'-\psi_1\psi_2')'=0$$

积分得

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=C\text{(与}x\text{无关)。}$$

定理6 设$V(x)$是规则(regular)的,则一维粒子的束缚定态是不简并的。

证:

设$\psi_1(x)$与$\psi_2(x)$都是属于能量E的本征函数，按定理5，

$$\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1'=C\quad(\text{与}x\text{无关})。$$

若ψ_1与ψ_2均为束缚态，即$|x|\to\infty$，ψ_1、ψ_2都趋于0，因此，式中常数必为0。

即

$$\psi_1\psi_2'=\psi_2\psi_1'\tag{7}$$

在不含ψ_1与ψ_2的节点（波节）的区域，可用$\psi_1\psi_2$除上式，得

$$\frac{\psi_1'}{\psi_1}=\frac{\psi_2'}{\psi_2}\tag{8}$$

积分，得

$$\psi_1(x)=C\psi_2(x)\tag{9}$$

C为积分常数（与x无关），所以ψ_1与ψ_2代表同一个量子态。

以上证明中，得出（8）式并进行积分，只能在不出现ψ_1与ψ_2的节点的区域进行。设$x=a$点为$\psi_1(x)$或$\psi_2(x)$的节点，则在a的两侧（无节点区域）进行积分所得出的积分常数可能取不同值，此时，定理有可能不成立。但若$V(x)$在全空间规则，取有限值，则ψ_1、ψ_2、ψ_1'及ψ_2'在$x=a$点都连续，这时，在$x<a$区域和$x>a$区域中得出的（9）式中的C必然取相同值，所以本定理成立。

但如果$x=a$是$V(x)$的奇点，（$x\to a$，$V(x)\to\infty$）；则在$x=a$点有可能出现$\psi\to 0$而ψ'不连续的情况。这时在$x<a$区域和$x>a$区域中得出的C可能取不同值，则本定理可能不成立。但基态可以例外。如$x=a$是$V(x)$的孤立奇点，因基态无波节，$\psi(a)\neq 0$，所以（9）式对全空间成立，此时基态能级无简并。具体例子可以参阅§6.4、一维氢原子的本征值问题。

通常我们还碰到另外两种奇异势场，即无限深方势阱（或无限高势垒）与δ势。

对于无限深方势阱

$$V(x)=\begin{cases}0, & 0<x<a,\\ \infty, & x<0,\ x>a.\end{cases}$$

这里出现的不是孤立奇点。而是在一个区域中（$x<0, x>a$），$V(x)=\infty$。粒子是不可能出现在这样区域中，在此区域中 $\psi(x)=\psi'(x)=\psi''(x)=\cdots=0$。我们已证明过（第一章）在边界上 ψ 连续，而 ψ' 是不连续的。在应用本定理去处理此问题时，我们可以撇开这个禁区，只在 $V(x)$ 取有限值的区域中讨论。禁区的存在只不过用边条件 $\psi(0)=\psi(a)=0$ 来代替。因为 $x=0$（和 $x=a$）处于边界的一侧，对应用本定理没有妨碍。所以无限深势阱中能级也是不简并的。

对于δ势阱 $V(x)=-\gamma\delta(x)$，$x=0$ 为孤立奇点。虽然在 $x=0$ 处，ψ' 不连续，但其基态波函数（无节点），$\psi(0)\neq0$，所以是不简并的，而激发能级根本不存在。

第四章　共振态及其与束缚态的关系

一定势阱中的粒子，除可能存在束缚态（分立能级）之外，还可能存在非束缚态（其能量是连续变化的）。其中还可能有一些态（当能量取值合适的情况下），虽然不是真正的束缚态，但其性质却与束缚态相近，粒子有很大的几率停留在"势阱内"。这种态称为共振态。共振态存在与否，以及在什么能量下出现，依赖于势阱的性质。在共振能量附近，粒子停留在势阱内的几率随能量E而变化。一般说来，当粒子能量E接近于共振能量时，此几率变得很大，而当E偏离共振能量时，此几率迅速减小。描述这种变化快慢的参量即所谓共振宽度，它依赖于势阱性质以及粒子能量。

共振态作为一个定态来处理时，可求出共振能量，它与束缚定态的能量有密切的关系。当然，一个体系是否处于定态，要根据初条件来确定。若初始时刻体系并不处于定态，则以后也不是定态。对于非定态问题，严格说来要用含时间的Schrödinger方程来处理。但也可以用不含时间的Schrödinger方程来处理，不过此时能量将取复值，而波函数中不仅有随时间振荡的部分，也有随时间衰减的部分。对于衰变态，常使用此方法来处理。特别是长寿命的衰变态，或称为亚稳态（metastable state），就是一种宽度很窄的共振态（注意，它不是定态，而是能量接近于共振能量的很多定态的叠加!）。衰变态的"寿命"τ与共振宽度Γ满足测不准关系 $\tau\Gamma\sim\hbar/2$。

4.1

考虑粒子在势场

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0,\\ 0, & 0<x<a,\ a<x<a+b,\\ V_0, & a<x<a+b\end{cases} \tag{1}$$

中运动，$V_0>E>0$。

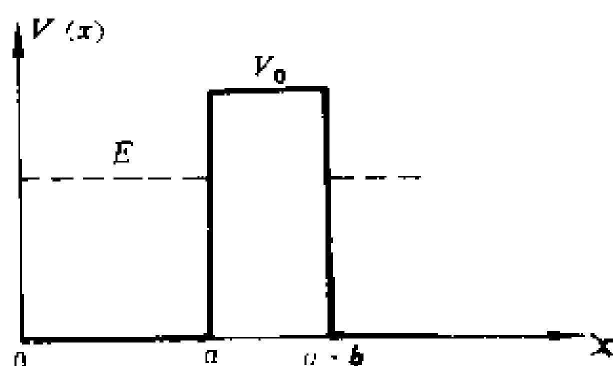


图 4-1

显然，除非$b\to\infty$或$V_0\to\infty$，否则不存在真正的束缚态。但可能存在这样的定态，它们的性质与束缚态相似。下面分析这种状态存在的条件。

定态 Schrödinger 方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi+\frac{2\mu}{\hbar^2}[E-V(x)]\psi=0, \tag{2}$$

令

$$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar,\quad \alpha=\sqrt{2\mu(V_0-E)}/\hbar,$$

考虑到$x\leqslant 0$区域$V=\infty$，$\psi=0$，(2)式在$x>0$区域的解可以表示为

$$\psi(x)=\begin{cases} A\sin kx, & 0<x<a, \\ Be^{-\alpha(x-a)}+Ce^{\alpha(x-a)}, & a<x<b+a, \\ \sin(kx+\varphi), & x>a+b \end{cases} \tag{3}$$

可以看出，这是一个驻波（包含左行波和右行波，波幅相等）。相当于入射粒子流和出射粒子流达到平衡，粒子在空间的几率分布不随时间改变$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}=0,\quad \nabla\cdot j=0\right)$。几率密度$\rho=|\psi|^2$与能量有关。当能量取某些适当数值（特征能量）时，粒子在阱内($0<x<a$)的几率特别大，这种状态称为共振态。决定共振能量的条件与无限宽（$b\to\infty$）势壁下的束缚态能级条件有密切关系。

利用$x=a$和$x=a+b$处ψ及ψ'的连续条件，可得

$$\begin{cases} A\sin ka=B+C, \\ kA\cos ka=\alpha(C-B), \\ \sin(ka+\varphi)=Be^{-\alpha b}+Ce^{\alpha b}, \\ k\cos(ka+\varphi)=-\alpha Be^{-\alpha b}+\alpha Ce^{\alpha b} \end{cases} \tag{4}$$

由(4)式前二式，可得

$$B=\frac{A}{2\alpha}(\alpha\sin ka-k\cos ka)$$

$$C=\frac{A}{2\alpha}(\alpha\sin ka+k\cos ka) \tag{4a}$$

由(4)式后二式，消去φ，可得

$$k^2=k^2(B^2e^{-2\alpha b}+C^2e^{2\alpha b}+2BC)$$

$$+\alpha^2(B^2e^{-2\alpha b}+C^2e^{2\alpha b}-2BC) \tag{4b}$$

我们感兴趣的是粒子逗留在阱内（$0<x<a$）的几率，即要知道A^2。为此，只需将(4a)式代入(4b)式，即得

$$\frac{1}{A^2}=\frac{k^2+\alpha^2}{4k^2\alpha^2}e^{-2\alpha b}(\alpha\sin ka-k\cos ka)^2$$

$$+\frac{k^2+\alpha^2}{4k^2\alpha^2}e^{2\alpha b}(\alpha\sin ka+k\cos ka)^2 \tag{5}$$

$$+\frac{k^2-\alpha^2}{4k^2\alpha^2}(\alpha\sin ka+k\cos ka)$$

$$(\alpha\sin ka-k\cos ka)$$

设势垒很宽（$e^{2\alpha b}\gg1$），(5)式中第二项将很大，因而A^2将很小，即粒子位于势阱内的几率很小，但当满足条件

$$\boxed{\alpha\sin ka+k\cos ka=0} \tag{6}$$

时，以上各式给出

$$B^2=\frac{k^2}{k^2+\alpha^2}e^{2\alpha b},\ C=0,$$

$$A^2=\frac{B^2}{\sin^2 ka}=\frac{k^2}{k^2+\alpha^2}(\sin ka)^{-2}e^{2\alpha b}。 \tag{7}$$

可见$A^2\propto e^{2\alpha b}$，很大，亦即粒子在势阱内停留的几率很大，这就是共振态。(6)式就是决定共振能量的方程。

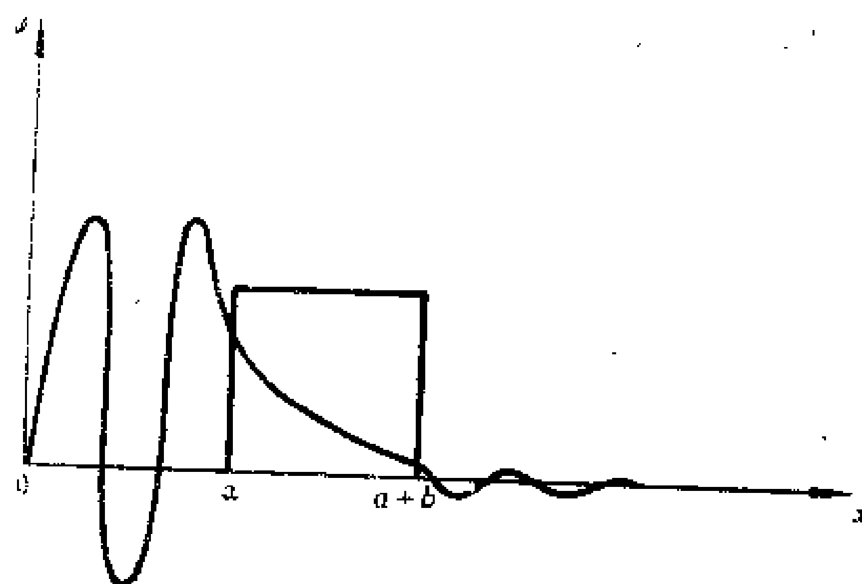


图 4-2

当(6)式满足时，波函数$\psi(x)$的变化大致如图4-2所示，(注意，在势垒区，$a<x<a+b$，波函数$\propto e^{-\alpha x}$，)粒子在势阱内的几率很大（但仍有相当的几率停留在势阱之外）。$|A|^2$随能量E的变化如图4-3。势垒愈厚或愈高，($e^{\alpha b}\gg 1$)，则$|A|^2-E$曲线的共振宽度愈窄。

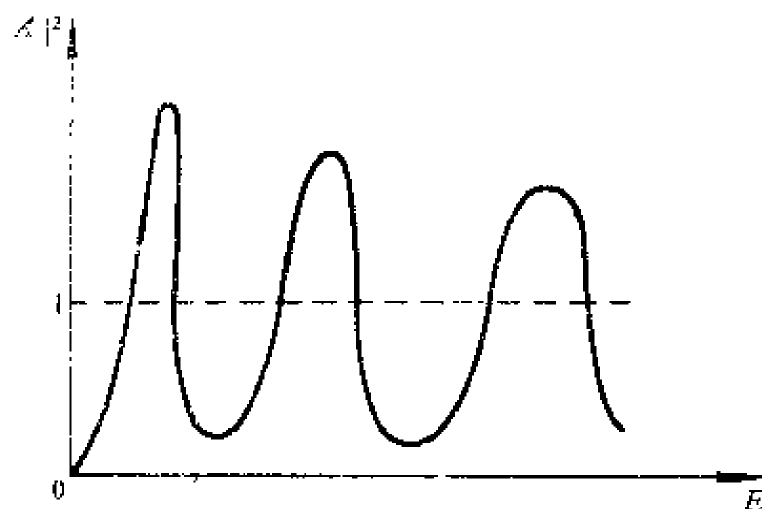


图 4-3

共振态与束缚态的关系

当势垒宽度b有限时，由于隧道效应（tunnel effect），粒子有一定几率渗透出势壁，因此真正的束缚态并不存在。但如能量合适，即满足(6)式时，则粒子逗留在势阱内几率很大，性质与束缚态相近。设想势垒壁厚度$b\to\infty$（V_0保持不变），则波函数(3)化为

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin kx, & 0<x<a,\\ Be^{-\alpha x}, & x>a\end{cases}\tag{8}$$

由ψ和ψ'在$x=a$点的连续条件，给出

$$A\sin ka=Be^{-\alpha a},$$

$$kA\cos ka=-\alpha Be^{-\alpha a}$$

由此得出

$$\alpha\sin ka + k\cos ka = 0, \tag{9}$$

这就是确定束缚态能级的公式，它与式(6)相同。这反映，当$b\to\infty$时，势壁穿透几率趋于0，共振态就成了真正束缚定态。

还可以设想，让b不变，而势壁高度$V_0\to\infty$，即变成一维无限深势阱。此时，$\alpha\to\infty$。式(6)化为

$$\sin ka = 0$$

即

$$ka = n\pi,\quad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{10}$$

粒子能量为

$$E = E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}n^2$$

(10)式可改写成

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2a}{n}\quad 或 n\left(\frac{\lambda}{2}\right) = a, \tag{11}$$

即半波长的整数倍等于阱宽，亦即驻波条件。$V_0\to\infty$情况下，粒子不能渗入势壁，碰到势壁后即完全反射。在满足(11)式情况下，自然形成稳定状态。当V_0有限时，粒子碰到势壁，有一定几率渗透，不能形成真正的驻波。但在能量("波长")合适(满足(6)式)时，粒子在阱内的左行波与右行波的相干叠加，使阱内波幅度$|A|$很大，就形成了共振态。它接近于驻波。

但应注意，式(3)所示的共振态是一个定态。在具体问题中，粒子是否处于定态，视初条件而定。例如，设想$t=0$时，粒子束缚于阱内($|\psi(x)|^2$在阱外为0)，则这样的态就不是定态（而是定态的叠加），粒子在空间的几率分布是随时间而变的，这反映粒子有一定几率渗出势壁到阱外去。此时在阱外的波函数形式为右行波$\sim e^{ikx}$，而不是驻波形式解$\sim\sin(kx+\varphi)$。如用这种右行波形式的解代入边条件（类似于(4)式），所得出k为复值，即能量为复值，代入$e^{-iEt/\hbar}$，将出现因子$e^{-\Gamma t/\hbar}$，其中$\Gamma = -\mathrm{Im}E$。

这是一种衰变态，平均寿命$\tau \sim \hbar/2\Gamma$。这种态当然不是定态。但如Γ很小，则τ很大，形成长寿命共振态，或称似稳态。

4.2

考虑粒子在下列势场中运动，

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0,\\ \gamma\delta(x-a), & x>0,\ (\gamma, a>0)\end{cases} \tag{1}$$

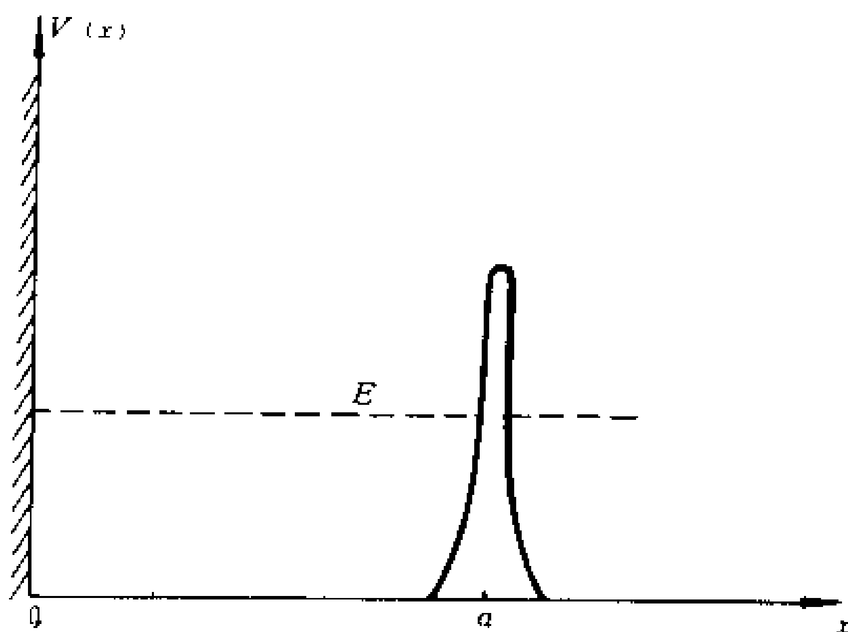


图 4-1

粒子能量$E>0$。此势阱不存在真正的束缚态，因为通过隧道效应，粒子有一定几率渗透出δ势垒。能量本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\psi+\gamma\delta(x-a)\psi=E\psi,$$

或

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi+k^2\psi-\alpha\delta(x-a)\psi=0, \tag{2}$$

其中

$$k = \sqrt{2\mu E}/\hbar,\quad \alpha = \frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}$$

首先注意到，由于$[p,\ H]\neq 0$，动量不是守恒量，所以能量本征态（稳定态）不可能是动量本征态。其次，虽然不存在真正的束缚态，但当粒子能量合适时，粒子逗留在势阱内的几率很大，与束缚态很类似，这种态即共振态。

方程(2)的解在 $x = a$ 点微商不连续。对(2)式积分

$$\int_{a-0}^{a+0} \mathrm{d}x,$$

$$\psi'(a+0) - \psi'(a-0) = \alpha\,\psi(a) \tag{3}$$

首先，我们考虑方程的定态解，形式如下（未计及归一化）：

$$\psi(x) = \begin{cases} A\sin kx, & 0 < x < a, \\ \sin(kx+\varphi), & x > a \end{cases} \tag{4}$$

在这解中，既有出射（右行）波，也有入射（左行）波，波幅相等（$\nabla\cdot j = 0$）。根据在 $x = a$ 处 ψ 连续条件以及 ψ' 不连续条件，得

$$\psi(a) = A\sin ka = \sin(ka+\varphi),$$

$$k\cos(ka+\varphi) - kA\cos ka = \alpha\,\psi(a) = \alpha A\sin ka$$

消去 φ，得

$$A^2 = \frac{1}{1+\dfrac{\alpha}{k}\sin 2ka + \left(\dfrac{\alpha}{k}\right)^2\sin^2 ka} \tag{5}$$

对于 $\alpha/k \gg 1$ 的情况（δ 势垒很高），一般说来，A^2 很小，即粒子在阱内逗留的几率很小，除非

$$\sin ka = 0, \tag{6}$$

此时 A^2 很大，此即共振态出现的条件。对于一个宽度为 a 的无限

深势阱，确定其束缚定态的能量的公式与此完全相同。可见共振态与束缚态之间有密切的关系

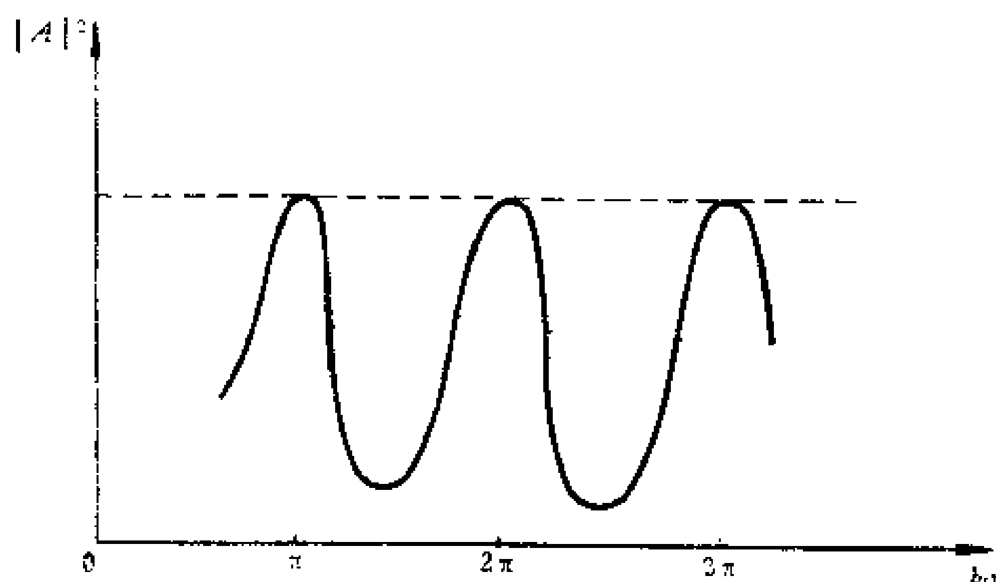


图 1-5

现在来研究另一种形式的解，即

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin kx, & 0<x<a,\\ e^{ikx}, & x>a\end{cases}\tag{7}$$

乍看起来，似乎是定态解，实则不然。可以看出，在$x>a$区域只有出射波（右行波），是动量本征态。但在$x<a$区域，粒子流为0，所以几率显然不守恒。（7）式描述的是一种衰变态，有一定的寿命τ，用不含时间的Schrödinger方程来处理时，得出的能量将取复值，所以波函数既有振荡部分，也有衰减部分，即能级有一定宽度Γ，而$\tau\sim\hbar/2\Gamma$。

波函数ψ及微商ψ'在$x=a$点连续条件给出

$$\psi(a)=A\sin ka=e^{ika},$$

$$ike^{ika}-kA\cos ka=\alpha\psi(a)=\alpha e^{ika}$$

消去A，得

$$\cot ka = \mathrm{i} - \alpha/k \tag{8}$$

显然，满足此式的 k（或能量 E）必为复值。下面假设 $\alpha/k \gg 1$。此时 $\cot ka \approx -\alpha/k$，$\tan ka \approx -k/\alpha \ll 1$，所以 $ka \approx n\pi$。试令 $k_n a = n\pi$，然后在 $k \sim k_n$ 附近展开，令 $ka = n\pi + \varepsilon$（ε 为小量），则 $\tan ka = \tan(n\pi + \varepsilon) \approx \varepsilon = (k - k_n)a = ka - n\pi$。另一方面，由(8)式，

$$\tan ka = 1/(\mathrm{i} - \alpha/k) \approx -\frac{k}{\alpha}\left(1 + \mathrm{i}\,\frac{k}{\alpha}\right),$$

因此

$$ka - n\pi = -\frac{k}{\alpha} - \mathrm{i}\left(\frac{k}{\alpha}\right)^2.$$

由此得出

$$ka = n\pi - \frac{k}{\alpha} - \mathrm{i}\left(\frac{k}{\alpha}\right)^2 \approx n\pi - \frac{k_n a}{\alpha a} - \mathrm{i}\left(\frac{k_n a}{\alpha a}\right)^2$$

$$= n\pi\left[\left(1 - \frac{1}{\alpha a}\right) - \mathrm{i}\,\frac{n\pi}{(\alpha a)^2}\right], \tag{9}$$

而

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\left(1 - \frac{1}{\alpha a}\right) - \mathrm{i}\,\frac{n\pi}{(\alpha a)^2}\right]^2$$

$$\approx \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}\left[\left(1 - \frac{2}{\alpha a}\right) - \mathrm{i}\,\frac{2n\pi}{(\alpha a)^2}\right],$$

$$(\alpha/k \gg 1,\ \alpha a \gg 1), \tag{10}$$

可见

$$\mathrm{Re}\,E \approx \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}\left(1 - \frac{2}{\alpha a}\right) \approx \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2} = E_n^{(0)}, \tag{11}$$

$E_n^{(0)}$ 是宽度为 a 的一维无限深势阱中的束缚能级。在 $\alpha/k \gg 1$，$\alpha a \gg 1$ 情况下，共振能级的实部与 $E_n^{(0)}$ 很接近。而共振能级的虚部，即能级宽度 Γ_n 为

$$-\operatorname{Im}E=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a^2}\cdot\frac{2n\pi}{\alpha^2a^2}=E_n^{(0)}\frac{2n\pi}{\alpha^2a^2}=\Gamma_n \tag{12}$$

可以看出，$\Gamma_n \propto n/(\alpha a)^2$，随 n 增大，Γ_n 也增大。$\alpha a=2\mu\gamma a/\hbar^2$ 是刻划势阱(1)的一个无量纲参数。当δ 势垒愈强(γ 愈大)，则 Γ_n 愈小（共振愈尖锐)。

复能量的物理意义可如下理解。设 $\psi(x,t)$ 满足下列含时间 Schrödinger方程

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi=E\psi=(E_n^{(0)}-i\Gamma_n)\psi, \tag{13}$$

则

$$\begin{aligned}\psi(x,t)&=\psi(x)e^{-i(E_n^{(0)}-i\Gamma_n)t/\hbar}\\&=\psi(x)e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}e^{-\Gamma_nt/\hbar},\end{aligned} \tag{14}$$

因子 $e^{-\Gamma_nt/\hbar}$ 表示这是一个衰减态，有一定的半寿期（或平均寿命），$\tau=\hbar/\Gamma_n$。

半经典处理

设粒子原来处于势阱内部，来回于两壁之间，速度为 $v=\dfrac{\hbar k}{\mu}$、周期 $\theta=\dfrac{2a}{v}=\dfrac{2\mu a}{\hbar k}$。左壁不能渗透，右壁（δ 势垒）的穿透系数为（见曾谨言，《量子力学》，§3.2）

$$T=\frac{1}{1+\mu^2\gamma^2/\hbar^4k^2} \tag{15}$$

因此，粒子在阱内的平均寿命 τ 为

$$\begin{aligned}\tau&=\theta T^{-1}=\frac{2\mu a}{\hbar k}\left(1+\frac{\mu^2\gamma^2}{\hbar^4k^2}\right)\\&=\frac{2\mu a}{\hbar k}\left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha}{k}\right)^2\right],\quad(\alpha/k\gg1)\end{aligned}$$

$$=\frac{\mu a}{2\hbar k}\left(\frac{\alpha}{k}\right)^2 \tag{16}$$

利用测不准关系

$$\Gamma=\frac{\hbar}{2\tau}=\frac{\hbar^2 k^3}{\mu a\alpha^2}=\frac{\hbar^2(ka)^3}{\mu a^2\alpha^2 a^2}=\frac{\hbar^2 n^3\pi^3}{\mu a^2\alpha^2 a^2}$$

$$=E_n^{(0)}\frac{2n\pi}{\alpha^2 a^2}, \tag{17}$$

与(12)式一致。

4.3

(1) 势垒顶部的共振

考虑势场

$$V(x)=\begin{cases}\infty, & x<0,\\ V_0, & 0<x<a,\\ 0, & x>a,\end{cases} \tag{1}$$

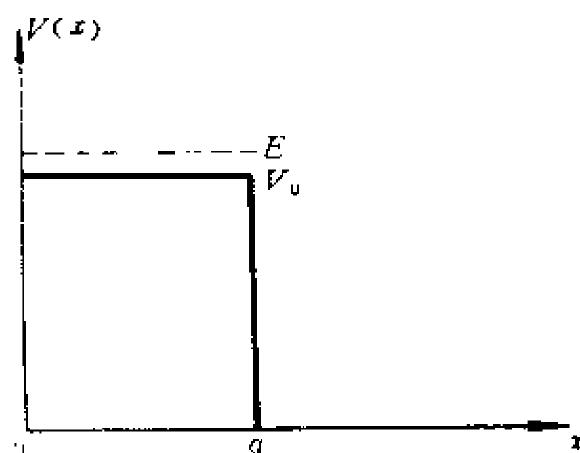


图 4-6

显然不存在束缚态。但如假设粒子能量E很接近势垒顶部能量

$E \gtrsim V_0$，则有可能存在共振态。令

$$k = \sqrt{2\mu E} / \hbar, \tag{2}$$

$$k' = \sqrt{2\mu(E-V_0)} / \hbar \ll k, \quad (E-V_0 \ll V_0 \text{或} E),$$

设定态解表为

$$\psi(x) = \begin{cases} A\sin k'x, & 0 < x < a, \\ \sin(kx+\varphi), & x > a \end{cases} \tag{3}$$

利用 $x = a$ 处 ψ 及 ψ' 连续条件，得

$$A\sin k'a = \sin(ka+\varphi),$$

$$\frac{k'}{k} A\cos k'a = \cos(ka+\varphi)$$

消去 φ，得

$$A^2 = \frac{E/V_0}{(E-V_0)/V_0 + \sin^2 k'a} \tag{4}$$

由于 $(E-V_0) \ll V_0$，一般说来，A^2 较小。只当

$$\sin k'a = 0 \tag{5}$$

时，A^2 将变得很大，即出现共振，

$$A^2 = \frac{E}{E-V_0} \gg 1$$

共振能级的宽度可如下估计。在共振能量 $E \sim E_n$ 附近（$\sin k_n' a = 0$），做Taylor展开

$$\sin k'a \doteq \pm\sin(k'-k_n')a \doteq \pm(k'-k_n')a, \tag{6}$$

利用

$$k'^2 = 2\mu(E-V_0)/\hbar^2, \quad 2k'\,dk' = 2\mu dE/\hbar^2$$

而在 $k' \sim k_n'$ 附近，

$$2k_n'(k'-k_n') \doteq 2\mu(E-E_n)/\hbar^2,$$

即

$$(k'-k_n') \doteq \frac{\sqrt{2\mu}}{2\hbar} \frac{(E-E_n)}{\sqrt{E_n-V_0}},$$

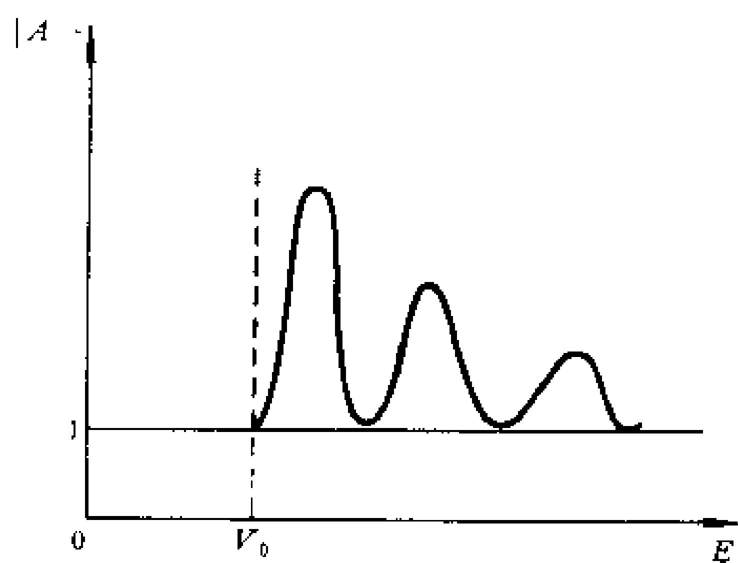


图 4-7

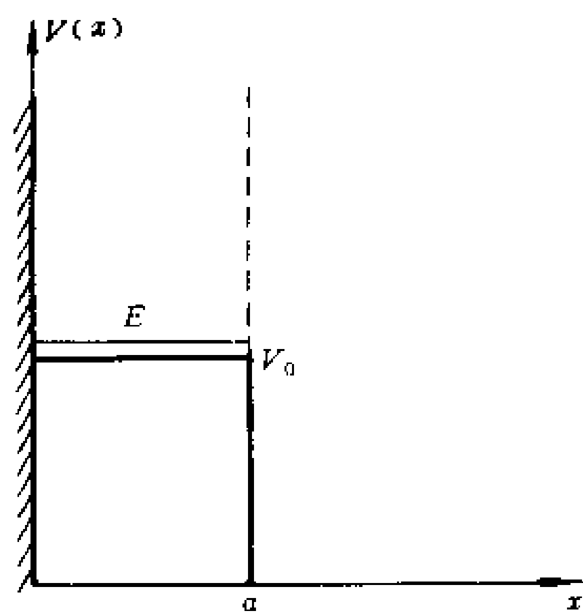


图 4-8

所以

$$\sin k' a = \pm \frac{a}{2\hbar}\sqrt{\frac{2\mu}{E_n - V_0}}(E - E_n), \tag{7}$$

代入(4)式，得出在共振能量附近，

$$A^2(E) = \frac{E_n/V_0}{\left(\frac{E_n - V_0}{V_0}\right) + \frac{a^2}{4\hbar^2}\frac{2\mu}{(E_n - V_0)}(E - E_n)^2}$$

$$= \left(\frac{E_n}{E_n - V_0}\right)\left\{1 + \frac{a^2}{4\hbar^2}\frac{2\mu V_0}{(E_n - V_0)^2}(E - E_n)^2\right\}^{-1} \tag{8}$$

令

$$\Gamma = \frac{4\hbar}{a}\frac{(E_n - V_0)}{\sqrt{2\mu V_0}} \tag{9}$$

则

$$A^2(E) = \frac{E_n}{(E_n - V_0)}\frac{\Gamma^2/4}{(E - E_n)^2 + \Gamma^2/4} \tag{10}$$

当 $E - E_n = \Gamma/2$ 时，

$$A^2(E_n + \Gamma/2) = \frac{1}{2}A^2(E_n),$$

Γ 称为共振宽度。(10)式称为Breit-Wigner公式。

半经典处理

设粒子在势垒顶部区域($0 < x < a$)中来回运动，速度 $v' = \hbar k'/\mu$，周期为

$$\theta = \frac{2a}{v'} = \frac{2\mu a}{\hbar k'_n} = a\sqrt{\frac{2\mu}{E_n - V_0}}$$

势垒左壁不可穿透。而右壁的穿透系数为（见曾谨言，《量子力学》，§3.2）

$$T = \frac{4kk'}{(k + k')^2} = \frac{4k'}{k} = \frac{4k'_n}{k_n}, (k' \ll k) \tag{11}$$

所以粒子在势垒顶部区域逗留的时间(“寿命”)τ约为

$$\tau=\theta T^{-1}=\frac{2\mu a}{\hbar k_n'}\cdot\frac{k_n}{4k_n'}=\frac{\mu a}{2\hbar}\ \frac{\sqrt{2\mu E_n}/\hbar}{2\mu(E_n-V_0)/\hbar^2}$$

$$=\frac{a}{4\hbar}\ \frac{\sqrt{2\mu V_0}}{(E_n-V_0)},\quad(\because E_n\sim V_0)\tag{12}$$

所以

$$\Gamma=\frac{\hbar}{2\tau}=\frac{2\hbar}{a}\ \frac{(E_n-V_0)}{\sqrt{2\mu V_0}}\tag{13}$$

衰变态

要描述囿于势垒顶部附近的粒子的衰变,所用波函数$\psi(x,t)$并非定态，应该用含时间的Schrödinger方程来处理。如用不含时间的Schrödinger方程来处理衰变态，则能量必为复值。与定态解(3)式不同，波函数取为

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin k'x, & 0<x<a,\\ e^{ikx}, & x>a,\end{cases}\tag{14}$$

边条件为

$$A\sin k'a=e^{ika}$$

$$k'A\cos k'a=ike^{ika}$$

消去A，得

$$\tan k'a=-ik'/k,\tag{15}$$

可见k和k'必为复值。由于$k'\ll k$，$|\tan k'a|$很小,所以$k'a\approx n\pi$，$n=1,2,3,\cdots$。令$k_n'a=n\pi$，在$k'\sim k_n'$附近，令$k'a=n\pi+\varepsilon$(ε为小量)，作Taylor展开:$\tan k'a\approx\tan(n\pi+\varepsilon)\approx\varepsilon=(k'-k_n')a$。代入(15)式,

$$k'-k_n'\approx-ik'/ka$$

由此得出

$$k'\approx k_n'-\frac{ik_n'}{ka}\approx k_n'-\frac{i}{a}\sqrt{\frac{(E_n-V_0)}{V_0}}\ ,\ (E\approx V_0)\tag{16}$$

因而能量

$$E=V_0+\frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu}$$

$$=V_0+\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[k_n'^2-\frac{2ik_n'}{a}\sqrt{\frac{(E_n-V_0)}{V_0}}\right], \qquad (17)$$

能量的虚部为

$$\Gamma=-\mathrm{Im}E=\frac{\hbar^2 k_n'}{\mu a}\sqrt{\frac{(E_n-V_0)}{V_0}}=\frac{2\hbar(E_n-V_0)}{a\sqrt{2\mu V_0}} \qquad (18)$$

与(9)式及半经典估计式(13)相比，是一致的。

(2) 势阱顶部的共振

如图4-9所示势阱，设粒子能量很小，$E\sim 0^+\ll W_0$。与上面讨论相似，但$V_0\to -W_0$，即(2)式中

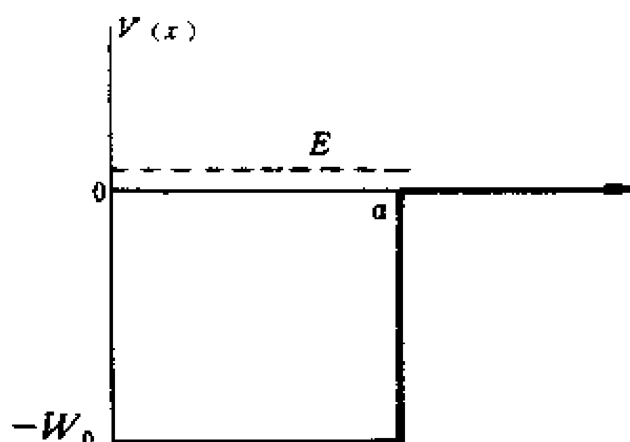


图 4-9

$$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar,\quad k'=\sqrt{2\mu(E+W_0)}/\hbar\quad \gg k \qquad (19)$$

定态解取为

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin k'x, & 0<x<a,\\ \sin(kx+\varphi), & x>a\end{cases} \qquad (20)$$

根据$x=a$处ψ及ψ'连续条件可得出，

$$A^2=\frac{-E/W_0}{\frac{E+W_0}{-W_0}+\sin^2 k' a}\approx\frac{-E/W_0}{\sin^2 k' a-1},(\because E\ll W_0) \quad (21)$$

当$\sin^2 k' a=1$时，即当

$$k' a=\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi,\quad n=0,1,2,\cdots \quad (22)$$

时，$|A|^2$很大，发生共振。与势垒顶部的共振相比，位相差$\pi/2$（参阅(5)式）。

衰变态解

波函数形式为

$$\psi(x)=\begin{cases}A\sin k' x, & 0<x<a,\\ e^{ikx}, & x>a\end{cases} \quad (23)$$

根据$x=a$处ψ及ψ'连续条件可得

$$\cot k' a=\mathrm{i}k/k'\ll 1 \quad (24)$$

在共振能量附近，$k' a\approx\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi$，作Taylor展开，令

$$k' a=\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi+\varepsilon=k'_n a+\varepsilon,$$

则

$$\cot k' a\approx\varepsilon(\cot x)'\Big|_{x=\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi}=-\varepsilon=-(k'-k'_n)a。$$

(24)式可改写为

$$-(k'-k'_n)a=\mathrm{i}k/k'\ll 1, \quad (25)$$

所以

$$k'=k'_n-\frac{\mathrm{i}k}{k' a}\approx k'_n-\frac{\mathrm{i}k_n}{k_n a}$$

$$k'^2=\left(k'_n-\frac{\mathrm{i}k_n}{ak'_n}\right)^2\approx k'^2_n-\frac{2\mathrm{i}}{a}k_n,(\because \mathrm{i}k/k'\ll 1)$$

因此

$$E=-W_0+\frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu}=\left(-W_0+\frac{\hbar^2 k_n'^2}{2\mu}\right)-i\frac{\hbar^2 k_n}{\mu a}, \qquad (26)$$

而宽度

$$\Gamma=-\mathrm{Im}\,E=\frac{\hbar^2 k_r}{\mu a}=\frac{\hbar^2}{\mu a}\sqrt{2\mu E_n}/\hbar \qquad (27)$$

$$=\frac{2\hbar}{\sqrt{2\mu}}\frac{\sqrt{E}}{a}$$

第五章　多道共振，束缚能级与散射振幅的关系

在第四章中，我们讨论的共振是单道共振，感兴趣的是粒子在势阱内的几率如何随能量变化。下面我们来分析多道共振，感兴趣的是粒子在两个道之间的跃迁几率如何随能量变化。我们首先分析最简单的双道共振，以一维势阱的透射作为例子；然后分析三维空间的势散射，研究散射振幅与束缚能级的关系。

5.1 双道共振

考虑图5-1所示对称方势阱。我们知道，这种方势阱一定存在束缚态，(其能量$E<0$)，能级是不简并的。

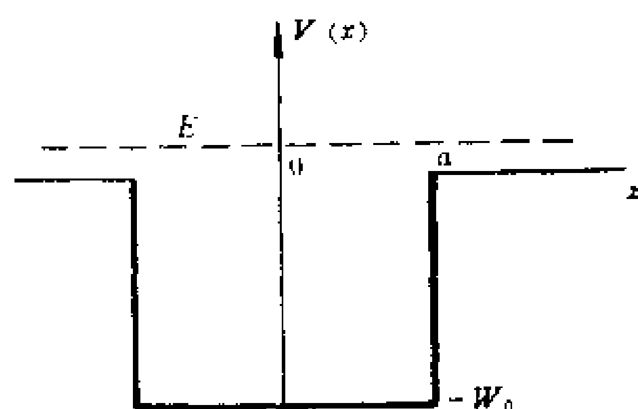


图 5-1

对于$E>0$情况，不存在束缚态，而能级可连续变化，并且是二重简并。但对于合适的能量E，有可能发生共振现象，即粒

子的透射几率变得很大。分析还表明，当

$$a\sqrt{2\mu W_0}/\hbar \gg 1, \quad 0<E\ll W_0 \tag{1}$$

时，这种透射共振变得很尖锐。

设粒子从左入射，波函数表为

$$\psi(x)=\begin{cases} e^{ikx}+Re^{-ikx}, & x<-a, \\ Ae^{ik'x}+Be^{-ik'x}, & |x|<a, \\ Se^{ikx}, & x>a \end{cases} \tag{2}$$

其中

$$k=\sqrt{2\mu E}/\hbar, \quad k'=\sqrt{2\mu(E+W_0)}/\hbar, \ (E>0) \tag{3}$$

根据 $x=a$ 和 $x=-a$ 处 ψ 及 ψ' 连续的4个条件，消去 A,B,R 之后，可以求出（见曾谨言，《量子力学》，pp. 76～78）

$$Se^{2ika}=\left[\cos 2k'a-\frac{i}{2}\left(\frac{k'}{k}+\frac{k}{k'}\right)\sin 2k'a\right]^{-1} \tag{4}$$

考虑到波函数（2）中入射波幅度取为1，所以势阱透射系数为

$$T(E)=|S(E)|^2=\left[1+\frac{1}{4}\left(\frac{k}{k'}-\frac{k'}{k}\right)^2\sin^2 2k'a\right]^{-1} \tag{5}$$

利用（3）式，

$$\left(\frac{k}{k'}-\frac{k'}{k}\right)^2=\left(\frac{k^2-k'^2}{kk'}\right)^2=\frac{W_0^2}{E(E+W_0)}=\frac{1}{\dfrac{E}{W_0}\left(1+\dfrac{E}{W_0}\right)}.$$

所以

$$T(E)=\left[1+\frac{\sin^2 2k'a}{4\dfrac{E}{W_0}\left(1+\dfrac{E}{W_0}\right)}\right]^{-1} \tag{6}$$

在一般情况下，由于 $E\ll W_0$，$T(E)$ 很小，除非

$$\sin 2k'a=0, \tag{7}$$

此时 $T=1$。$T(E)$ 随能量变化的曲线如图5-2所示。（7）式就是出现共振透射的条件，即

$$2k'a=n\pi,$$

或($\lambda=2\pi/k'$)

$$4a=n\lambda,\quad n=1,2,3,\cdots \tag{8}$$

这可做如下的理解：当粒子射入势阱后，碰到阱壁时将发生反射和透射。如入射粒子能量合适，它在阱内的波长满足(8)式，即$4a$等于波长的整数倍，则经各级反射后而出射的波的幅度，由于相干叠加而变得很大，从而形成共振透射。

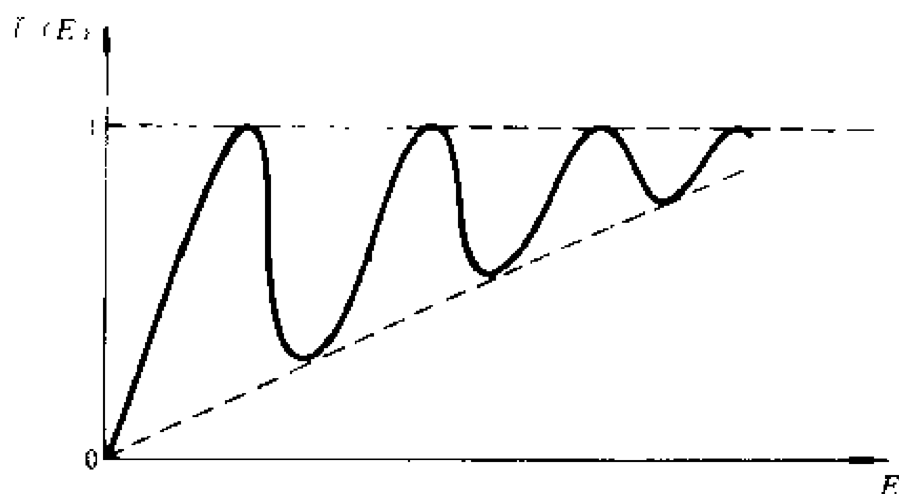


图 5 2

由(8)式可求出共振能量为

$$E=E_n=-W_0+\frac{\pi^2\hbar^2}{8\mu a^2}n^2 \tag{9}$$

上式与无限深方势阱（宽度$2a$）中的束缚能级公式相同（取势阱底部能量为$-W_0$）。(9)式中，当n很小时，$E<0$，是可能形成束缚态的(当然束缚能级与无限深势阱不尽相同)。当n足够大时，$E>0$，当然不能形成束缚态，但当能量满足(9)式时，出射粒子波幅由于相干叠加而变得很大，形成共振透射。这完全是一种量子效应，是粒子波动性的表现。

现在来分析一下$T(E)$曲线的共振宽度。为了简单起见假设

各共振峰明显分开．在一个共振能量附近，$T(E)$的变化行为可如下估算：按(8)式，令$2k'_n a=n\pi$，$2k'a=n\pi+\varepsilon$（ε为小量），于是

$$\sin 2k'a=\pm\varepsilon=\pm 2(k'-k'_n)a$$

利用

$$k'^2=2\mu(E+W_0)/\hbar^2,$$

$$2k'\,\mathrm{d}k'=2\mu\,\mathrm{d}E/\hbar^2,$$

所以

$$2k'_n(k'-k'_n)=2\mu(E-E_n)/\hbar^2,$$

$$2(k'-k'_n)=2\mu(E-E_n)/\hbar^2 k_n$$

$$=\frac{2\mu(E-E_n)}{\hbar\sqrt{2\mu(E_n+W_0)}}=\sqrt{\frac{2\mu}{W_0}}\ \frac{(E-E_n)}{\hbar},$$

（设$E_n\ll W_0$）

此外

$$\frac{W_0^2}{4E(W_0+E)}=\frac{W_0^2}{4E_nW_0}=\frac{W_0}{4E_n},$$

因此

$$T(E)=\left[1+\left(\sqrt{\frac{2\mu}{W_0}}\ \frac{(E-E_n)}{\hbar}\ a\right)^2\frac{W_0}{4E_n}\right]^{-1}$$

$$=\left[1+\frac{2\mu a^2}{4\hbar^2E_n}(E-E_n)^2\right]^{-1} \qquad (10)$$

令

$$\Gamma_n=\frac{4\hbar}{a}\sqrt{\frac{E_n}{2\mu}} \qquad (11)$$

则

$$T(E)=\frac{\Gamma_n^2/4}{(E-E_n)^2+\Gamma_n^2/4}, \qquad (12)$$

Γ_n即共振能级E_n的宽度。

半经典估算

设粒子处于势阱中，它碰到势阱的两壁均可以发生反射和透射。粒子从一壁到另一壁的时间为

$$\theta = \frac{2a}{v'} = \frac{2\mu a}{\mu v} = \frac{2\mu a}{\hbar k'} \approx a\sqrt{2\mu/W_0}, \quad (\because E \ll W_0);$$

粒子碰到一个势壁的透射系数为（见曾谨言，《量子力学》，§3.2）

$$T' = \frac{4kk'}{(k+k')^2} \approx \frac{4k}{k'} \quad (\because k' \gg k)$$

$$= 4\frac{k_n}{k'_n} = 4\sqrt{\frac{E_n}{E_n+W_0}} \approx 4\sqrt{\frac{E_n}{W_0}};$$

所以粒子平均寿命约为

$$\tau_n \approx \theta T'^{-1} = \frac{a}{4}\sqrt{\frac{2\mu}{E_n}}, \tag{13}$$

与(11)式联合，可见

$$\Gamma_n \tau_n \approx \hbar,$$

与测不准关系一致。

现在来直接分析透射振幅$S(E)$在共振能量附近的变化。当$E \sim E_n$，$(k \sim k'_n)$时，$\sin 2k'a \approx 0$，$\tan 2k'a \approx 0$。考察S的表示式（4）。试对$\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\tan 2k'a$做Taylor展开，保留线性项，得

$$\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\tan 2k'a = \frac{4}{\Gamma_n}(E-E_n) \tag{14}$$

其中

$$\frac{4}{\Gamma_n} = \frac{d}{dE}\left[\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\tan 2k'a\right]\Bigg|_{E=E_n}$$

$$= \left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\left(\frac{d}{dE}\tan 2k'a\right)\Bigg|_{E=E_n}$$

$$(\because \tan 2k_n'a = 0)$$

$$= \left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\left(\sec^2 2k'a\cdot\frac{\mathrm{d}2k'a}{\mathrm{d}E}\right)\Bigg|_{E=E_n}$$

$$= 2\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\frac{\mathrm{d}k'a}{\mathrm{d}E}\Bigg|_{E=E_n} \tag{15}$$

因此，在$E\sim E_n$附近，($\cos 2k'a\approx 1$)

$$Se^{2ika} = \frac{1}{1-\frac{\mathrm{i}}{2}\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\tan 2k'a}$$

$$\approx \frac{1}{1-\frac{\mathrm{i}2(E-E_n)}{\Gamma_n}} = \frac{\mathrm{i}\Gamma_n/2}{(E-E_n)+\mathrm{i}\Gamma_n/2} \tag{16}$$

可以看出，$E=E_n-\mathrm{i}\Gamma_n/2$是透射振幅$S(E)$的一个极点。$E$可以视为共振能量在复$E$平面上的延拓。$S(E)$的极点在$E$的正实轴下侧，此极点愈靠近$E$实轴，即$\Gamma_n$愈小，共振峰就愈窄，这种非定态的寿命就愈长。

下面进一步分析透射振幅$S(E)$的极点与束缚定态能量的关系。按(4)式，$S(E)$极点的位置由下式确定：

$$\cos 2k'a-\frac{\mathrm{i}}{2}\left(\frac{k'}{k}+\frac{k}{k'}\right)\sin 2k'a = 0, \tag{17}$$

即

$$\tan 2k'a = 2\Big/\mathrm{i}\left(\frac{k'}{k}+\frac{k}{k'}\right) \tag{18}$$

由于k'为实数，只当k为虚数（即$E<0$）时，上式才能满足。利用三角恒等式

$$\tan 2x = \frac{2}{\cot x-\tan x},$$

由(18)式可知

$$\cot k'a-\tan k'a=\mathrm{i}\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right) \tag{19}$$

此式有两组解，即

$$\cot k'a=\mathrm{i}\,\frac{k}{k'}\qquad(\tan k'a=-\mathrm{i}\,k'/k)$$

或 (20)

$$\tan k'a=-\mathrm{i}\,\frac{k}{k'}\qquad(\cot k'a=\mathrm{i}\;k'/k)$$

令

$$k=\mathrm{i}\beta,\quad \beta=\sqrt{-2\mu E}/\hbar,\ E\leqslant 0\,, \tag{21}$$

则(20)式化为

$$k'\cot k'a=-\beta$$

或

$$k'\tan k'a=\beta\,, \tag{22}$$

这正是确定方势阱的束缚态能级的公式（见§3.1，(6)式)。由此可以看出，**束缚定态能级位置**，**是透射振幅在E负实轴上的极点**。

透射振幅还可以用相移$\delta(E)$来描述。令

$$S(E)\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}=|S(E)|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta(E)},$$

所以 (23)

$$\cos\delta(E)+\mathrm{i}\sin\delta(E)=S(E)\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}/|S(E)|,$$

实部与虚部之比为

$$\tan\delta(E)=\mathrm{Im}(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}S)/\mathrm{Re}(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}ka}S), \tag{24}$$

用(4)式代入，得

$$\tan\delta(E)=\frac{1}{2}\left(\frac{k}{k'}+\frac{k'}{k}\right)\tan 2k'a$$

在$E\sim E_n$附近，利用(14)式，得

$$\tan\delta(E) = \frac{2}{\Gamma}(E - E_n)$$

或

$$\delta(E) = \tan^{-1}\left(\frac{2}{\Gamma}(E - E_n)\right) \tag{25}$$

由上式可得

$$\frac{\mathrm{d}\delta(E)}{\mathrm{d}E} = \frac{2}{\Gamma\sec^2\delta(E)} = \frac{2}{\Gamma}\Big/\left[1 + \frac{4}{\Gamma^2}(E - E_n)^2\right] \tag{26}$$

可以看出，在$E \sim E_n$附近，$\mathrm{d}\delta(E)/\mathrm{d}E$取极大值，所以相移$\delta(E)$随能量急剧变化。

5.2 束缚能级与散射振幅的关系

以上一维散射问题中双道共振的讨论，可以推广到三维情况。

设粒子沿 z 轴方向入射，被具有有限力程的中心力场$V(r)$散射。以b表示$V(r)$的作用球半径，当$r \geqslant b$，$V(r) \sim 0$。入射波可以表示成

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \mathrm{j}_l(kr) \mathrm{Y}_{l0}(\theta), \tag{1}$$

其中$A_l \mathrm{j}_l(kr)$是第l分波的径向波函数，$\mathrm{j}_l(kr)$是球Bessel函数，系数A_l的数值为

$$A_l = \sqrt{4\pi(2l+1)}\, \mathrm{i}^l \tag{2}$$

$\mathrm{j}_l(kr)$满足球Bessel方程

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}y + \frac{2}{x}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2}\right]y = 0, \quad (x = kr) \tag{3}$$

方程(3)的解，除$\mathrm{j}_l(x)$外，还有球Neumann函数$\mathrm{n}_l(x)$和球

Hankel 函数 $h_l(x)$ 等，它们的定义和渐近行为是：

$$
\begin{aligned}
j_l(x) &= (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\sin x}{x}, \\
n_l(x) &= (-1)^{l+1} x^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{\cos x}{x}, \\
h_l(x) &= j_l(x) + i n_l(x) \\
&= -i(-x)^l \left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l \frac{e^{ix}}{x};
\end{aligned}
\tag{4}
$$

$$
x \to 0, \quad
\begin{aligned}
& j_l(x) \to x^l/(2l+1)!!, \\
& n_l(x) \to -(2l-1)!!/x^{l+1}, \\
& h_l(x) \to -i(2l-1)!!/x^{l+1};
\end{aligned}
\tag{5}
$$

$$
x \to \infty, \quad
\begin{aligned}
& j_l(x) \sim \frac{1}{x}\sin\left(x - \frac{l\pi}{2}\right), \\
& n_l(x) \sim -\frac{1}{x}\cos\left(x - \frac{l\pi}{2}\right), \\
& h_l(x) \sim -\frac{i}{x} e^{i\left(x - \frac{l\pi}{2}\right)}
\end{aligned}
\tag{6}
$$

因此，入射波中第 l 分波径向波函数在 $r\to\infty$ 处的渐近行为是

$$
\begin{aligned}
A_l j_l(kr) &\sim \frac{A_l}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \\
&= \frac{A_l}{2ikr}\left[e^{i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)} - e^{-i\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}\right]
\end{aligned}
\tag{7}
$$

按照分波法的一般理论（曾谨言，《量子力学》，§10.2），散射后总波函数可以表示成

$$
\psi = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(r) Y_{l0}(\theta),
\tag{8}
$$

$r\to\infty$ 处，ψ 满足边条件

$$\psi \sim e^{ikz} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{9}$$

$f(\theta)$ 为散射振幅。(8)式中，第 l 分波径向波函数 R_l 满足径向方程

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}+k^2-\frac{l(l+1)}{r^2}-\frac{2\mu}{\hbar^2}V(r)\right]R_l=0 \tag{10}$$

当 $r\to\infty$，$V(r)\sim 0$，上式变成球 Bessel 方程(3)，$kr=x$。考虑到入射波渐近表示式(7)和出射波边条件(9)，易知 $r\to\infty$ 处(10)式的解应取为

$$R_l(r)\sim\frac{A_l}{2}\left[h_l^*(kr)+e^{2i\delta_l}h_l(kr)\right] \tag{11}$$

$$\sim\frac{A_l}{2ikr}\left[e^{2i\delta_l}e^{i\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}-e^{-i\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)}\right] \tag{12}$$

$$=\frac{A_l}{kr}e^{i\delta_l}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right), \tag{13}$$

其中 δ_l 是第 l 分波的相移，它依赖于势场 $V(r)$ 的性质以及入射能量 $E=\hbar^2k^2/2\mu$。求出 δ_l 后，由(8)、(9)、(12) 式就可得到

$$f(\theta)=\sum_l f_l(\theta)$$

$$=\sum_l\frac{1}{ik}\sqrt{\pi(2l+1)}\left(e^{2i\delta_l}-1\right)Y_{l0}(\theta)$$

$$=\frac{\sqrt{4\pi}}{k}\sum_l\sqrt{2l+1}\,e^{i\delta_l}\sin\delta_l\,Y_{l0}(\theta) \tag{14}$$

进而求出微分散射截面

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 \tag{15}$$

和各分波截面

$$\sigma_l = \int |f_l(\theta)|^2 \mathrm{d}\Omega = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l, \tag{16}$$

以及总截面

$$\sigma_t = \int \sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega = \sum_l \sigma_l$$

$$= \frac{4\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)\sin^2\delta_l \tag{17}$$

现在将散射问题（$E>0$）和束缚态问题（$E<0$）联系起来考虑。如$V(r)$是吸引的，有可能存在束缚态，其径向波函数仍应满足径向方程(10)，但因$E<0$，定义

$$\beta = \sqrt{-2\mu E}/\hbar > 0, \tag{18}$$

则

$$k = \sqrt{2\mu E}/\hbar = \mathrm{i}\beta, \quad k^2 = -\beta^2 \tag{19}$$

作为束缚态波函数，$r\to\infty$处应取如下渐近形式：

$$R_l(r) \sim \mathrm{h}_l(kr) = \mathrm{h}_l(\mathrm{i}\beta r) \sim \frac{c}{r}\mathrm{e}^{-\beta r}, \tag{20}$$

相当于散射态波函数推广到$E<0$（$k=\mathrm{i}\beta$，$\beta>0$）的情形，并在(12)式中令$\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}$项系数为0，即

$$\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\delta_l} \to 0, \quad \mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l} \to \infty \tag{21}$$

显然，相应的δ_l必须是复数，而且$\mathrm{Im}\,\delta_l \to -\infty$。

结论如下：如将散射理论由$k>0$推广到k的复平面，则束缚态能级（$E<0$）在k复平面上所对应的点（在上半平面的虚轴上，$k=\mathrm{i}\beta$）是$\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta}$的极点，亦即是散射振幅$f(\theta)$的极点。（注意，逆定理不一定成立）。

(21)式相当于

$$\cot\delta_l - i + \frac{2i}{e^{2i\delta_l} - 1} \to i \tag{21}$$

回到散射问题($V \neq 0$)，下面给出确定相移δ_l的一般公式. 首先，在作用球内($r < b$)由径向方程(10)解出$R_l(r)$，并令

$$\alpha_l = \left[\frac{1}{R_l(r)} \frac{d}{dr} R_l(r)\right]\bigg|_{r=b} \tag{22}$$

在作用球外($r > b$)，$V \sim 0$，R_l由(11)式表示. 利用R_l'、R_l的连续条件，即得

$$\alpha_l = \frac{\frac{d}{dr}\left[h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr)\right]}{h_l^*(kr) + e^{2i\delta_l} h_l(kr)}\Bigg|_{r=b} \tag{23}$$

利用h_l的定义(4)式以及恒等式

$$e^{2i\delta_l} - 1 = \frac{2i}{\cot\delta_l - i}, \tag{24}$$

可将(23)式化简成

$$\cot\delta_l = \frac{\frac{d}{dr} n_l(kr) - \alpha_l n_l(kr)}{\frac{d}{dr} j_l(kr) - \alpha_l j_l(kr)}\Bigg|_{r=b} \tag{25}$$

利用(22)式确定的α_l，由(25)式即可求出相移δ_l.

5.3 低能散射与低能共振散射

低能散射是指入射波波长远大于作用球半径的情形，即$kb \ll 1$，这时，利用近似表达式§5.2(5)式，由§5.2(25)式可得

$$\cot\delta_l = (2l-1)!!(2l+1)!!(kb)^{-2l-1}\frac{l+1+b\alpha_l}{l-b\alpha_l}, \tag{1}$$

因 $kb \ll 1$，$\cot\delta_l$很大，这时$\cos\delta_l \sim 1$，而

$$\delta_l \approx \sin\delta_l = \frac{\cos\delta_l}{\cot\delta_l} \propto (kb)^{2l+1}, \tag{2}$$

第 l 分波的散射截面

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l \propto b^2(kb)^{4l}, \tag{3}$$

因此，低能条件下一般只需考虑 s 波（$l=0$）散射。

低能 s 波散射

在(1)式中取 $l=0$，即得

$$k\cot\delta_0 = -\frac{1+b\alpha_0}{b^2\alpha_0} \overset{令}{=} -\frac{1}{a}, \quad (k\to 0) \tag{4}$$

a 称为散射长度。s 波总截面为

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 = \frac{4\pi}{k^2}\,\frac{1}{1+\cot^2\delta_0} = 4\pi\Big/\left(k^2+\frac{1}{a^2}\right) \tag{5}$$

如 a 为有限值，(5)式分母中可以略去 k^2，从而得到

$$\sigma_0 = 4\pi a^2 \tag{6}$$

例：刚球散射

以 b 表示刚球半径，作用势可以表示成

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r > b, \\ \infty, & r \leqslant b \end{cases} \tag{7}$$

显然 $R_l(r)=0$，当 $r\leqslant b$。这相当于 $\alpha_l=\infty$［见§5.2(22)式］，所以§5.2(25)式给出

$$\cot\delta_l = n_l(kb)/j_l(kb) \tag{8}$$

对于 s 波（$l=0$），上式即

$$\cot\delta_0 = \left[-\frac{\cos x}{x}\Big/\frac{\sin x}{x}\right]_{x=kb} = -\cot kb,$$

因此

$$\delta_0 = -kb。\tag{9}$$

(8)式和(9)式适用于任何能量。

在低能情况($kb \ll 1$)下，$|\delta_0| \ll 1$，

$$\sin\delta_0 \approx \delta_0 = -kb。$$

总截面为

$$\sigma_t = \sigma_0 = 4\pi b^2，\tag{10}$$

刚好等于刚球面积。注意，散射长度 $a = b$。

如在中心力场$V(r)$作用下，s 态($l = 0$)存在一条唯一的束缚态能级$E_b < 0$，令

$$\beta = \sqrt{-2\mu E_b}/\hbar, \quad k = \sqrt{2\mu E_b}/\hbar = i\beta，\tag{11}$$

根据§5.2的讨论，这样推广后的k所对应的δ_0，应该构成$(e^{2i\delta_0}-1)$的极点，亦即相当于

$$\cot\delta_0 \to i \tag{12}$$

以(11)、(12)式代入(4)式，即得散射长度为

$$a = 1/\beta = \hbar/\sqrt{-2\mu E_b} \tag{13}$$

因此，s 波低能截面为

$$\sigma_0 = 4\pi\Big/\left(k^2 + \frac{1}{a^2}\right) = 4\pi/(k^2 + \beta^2)$$

$$= \frac{2\pi\hbar^2}{\mu(E - E_b)} = \frac{2\pi\hbar^2}{\mu(E + |E_b|)} \tag{14}$$

$1/\beta$ 是束缚态线度的一个度量。散射长度 a 则是低能 s 波散射的唯一特征长度。若体系只存在一条唯一的束缚态（s 态）能级，(13)式表明参数 $a = 1/\beta$ 完全决定了低能散射的特征。例如中子－质子散射，考虑到n-p体系只有一个束缚态，即氘核基态，能级为$E_b = -2.23\text{MeV}$，按(13)式算出$a = 4.3\times10^{-13}\text{cm}$。注意，n p吸引力强度≈25MeV，比$|E_b|$大得多。而力程 $b \approx 2\times10^{-13}\text{cm}$。所以氘核基态是一个结合能很小的非常松散的($a > b$)束缚态，其主要成分为 s 态，实际情况当然要复杂得多，因为中

子和质子均为自旋 1/2 粒子，相互作用不仅有中心力，还有与自旋有关的力，例如张量力等等。

低能共振散射

在极低能量区，完全是 s 波散射。如能量稍高，则还要考虑其它分波。但如局限于低能区($kb \ll 1$)，则确定相移的(1)式仍可适用。在一般情况下，随着 l 增大，δ_l 迅速减小，$l > 1$ 的分波散射截面很小。但如体系存在一条低共振能级 E_r，则当 $E \sim E_r$ 时，将发生共振散射，截面出现共振峰，如这条能级的角动量量子数为 l，则当 $E \to E_r$ 时，$\delta_l \to \pi/2$，$\sin\delta_l \to 1$，$\cot\delta_l \to 0$，因此[见(1)式]

$$l + 1 + b\,\alpha_l(E_r) = 0 \tag{15}$$

在 $E \sim E_r$ 附近，(1)式中分母可用$(2l+1)$代替，即

$$\cot\delta_l \approx (kb)^{-2l-1}[(2l-1)!!]^2[l+1+b\,\alpha_l(E)],$$

因此

$$\frac{\partial}{\partial E}\cot\delta_l = -\frac{1}{\sin^2\delta_l}\,\frac{\partial\delta_l}{\partial E}$$

$$\approx (kb)^{-2l-1}[(2l-1)!!]^2 b\frac{\partial\alpha_l}{\partial E}.$$

因为

$$\partial\delta_l/\partial E\big|_{E=E_r} > 0,\ 所以\ \partial\alpha_l/\partial E\big|_{E=E_r} < 0.$$

令

$$\frac{2}{\Gamma} = -\frac{\partial}{\partial E}\cot\delta_l\Big|_{E=E_r}$$

$$= -\frac{[(2l-1)!!]^2}{(kb)^{2l+1}}b\frac{\partial\alpha_l}{\partial E}\Big|_{E=E_r}, \tag{16}$$

则

$$\cot\delta_l(E) = \cot\delta_l(E_r) + (E-E_r)\,\frac{\partial}{\partial E}\cot\delta_l\Big|_{E=E_r}$$

$$= -\frac{2}{\Gamma}(E - E_r) \tag{17}$$

注意$\Gamma > 0$，散射截面可以表示成

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\frac{1}{1+\cot^2\delta_l}$$

$$= \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_r)^2+(\Gamma/2)^2} \tag{18}$$

Γ表示共振峰宽度。$\left|\left(\frac{\partial\alpha_l}{\partial E}\right)_{E=E_r}\right|$愈大，则$\Gamma$愈小，共振能级愈接近于束缚态能级($E_b \sim 0^-$)。

注意，在$E \sim E_r$附近，$\sigma_l \propto k^{-2}$，即大致和入射能量成反比。由于是低能散射，故截面σ_l很大，出现共振峰。而在非共振情况下，$\sigma_l \propto k^{4l}$，与E^{2l}成比例，很小。

第六章 Hellmann-Feynman 定理和维里定理

关于量子体系的能量本征值，有许多定理，其中最重要、应用最广的大概就是Hellmann-Feynman定理[1),2),3)]（以下简称H-F 定理）和维里(virial)定理了。维里定理已广为人知。H-F定理发表于30年代后期，最初是用来讨论量子化学问题的，因此在量子力学教科书上较少提到它。其实H-F定理的用处极广，远在维里定理之上。本章以介绍H-F定理及其应用为主，兼及维里定理。

6.1 Hellmann-Feynman定理

设 λ 为哈密顿算符H中含有的任何一个参数，E_n，ψ_n（$n=1,2,\cdots$为一组量子数或编号数）为能级和**归一化**的能量本征函数（**束缚态**），满足本征方程

$$(H-E_n)|\psi_n\rangle = 0 \tag{1}$$

显然，E_n，ψ_n均与 λ 有关，(1)式的共轭方程为

$$\langle\psi_n|(H-E_n)=0 \tag{1'}$$

视 λ 为参变量，(1)式对 λ 求导，得到

---

1) H. Hellmann, *Acta Physicochimica URSS* Ⅰ, 6 (1935), 913; Ⅳ, 2(1936), 225.

2) R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56** (1939), 340.

3) C. Quigg and J. L. Rosner, *Physics Reports*, **56** (1979), 167.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}-\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}\right)\Big|\psi_n\rangle+(H-E_n)\frac{\partial}{\partial \lambda}\Big|\psi_n\rangle=0\ ,$$

以$\langle\psi_n|$左乘上式(取标积)，并利用(1′)式及归一化条件

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1\ , \tag{2}$$

即得

$$\boxed{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}=\langle\psi_n\Big|\frac{\partial H}{\partial \lambda}\Big|\psi_n\rangle\equiv\left\langle\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right\rangle_n} \tag{3}$$

(3)式称为Hellmann-Feynman定理，又称Hellmann-Feynman关系。适当地选择参数λ，$\partial H/\partial\lambda$常常可以表示某些重要的力学量算符，所以，利用H-F定理常可求出某些力学量的平均值，或求出能级。H-F定理也常可用作理论分析的工具，例如用它来证明其它定理，等等。

先看几个例子。

例1 一维谐振子的总能量算符为

$$H=T+V=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\ \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\ , \tag{4}$$

它的能级可用各种方法求出，为

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots \tag{5}$$

能量本征函数$\psi_n(x)$的形式多少有些复杂。但是，利用H-F定理，很容易求出动能T和势能V的定态平均值，而用不着ψ_n的具体函数形式。

能量算符H中含有$\hbar$，μ，ω三个参数，其中任何一个均可取作H-F定理中的参数λ。例如取$\lambda=\hbar$，

$$\frac{\partial H}{\partial \hbar}=-\frac{\hbar}{\mu}\ \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}=\frac{2}{\hbar}T\ ,$$

按照H-F定理(3)式，就有

$$\frac{2}{\hbar}\langle T\rangle_n=\frac{\partial E_n}{\partial\hbar}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\omega,$$

所以

$$\langle T\rangle_n=\frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega=\frac{1}{2}E_n \tag{6}$$

如取 $\lambda=\omega$，则有

$$\frac{\partial H}{\partial\omega}=\mu\omega x^2=\frac{2}{\omega}V,$$

利用H-F 定理，即得

$$\frac{2}{\omega}\langle V\rangle_n=\frac{\partial E_n}{\partial\omega}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar,$$

因此，

$$\langle V\rangle_n=\frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega=\frac{1}{2}E_n=\langle T\rangle_n \tag{7}$$

如取 $\lambda=\mu$，则有

$$\frac{\partial H}{\partial\mu}=\frac{\hbar^2}{2\mu^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}\omega^2x^2=\frac{1}{\mu}(V-T),$$

由于$\partial E_n/\partial\mu=0$，故由H-F 定理可得

$$\langle V\rangle_n=\langle T\rangle_n,$$

这和(6)、(7)式是一致的。

这是一个利用H-F定理，从已知能级计算动能和势能平均值的实例。

练习1 对于氢原子，已知

$$H=T+V=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{r},$$

$$E_n=-\frac{1}{2n^2}\frac{\mu e^1}{\hbar^2},\quad n=1,2,3,\cdots$$

试利用H-F定理证明

$$\langle T\rangle_n=-\frac{1}{2}\langle V\rangle_n=-E_n$$

例 2 粒子(质量μ)作一维运动，哈密顿量为

$$H_0=\frac{p^2}{2\mu}+V(x) \tag{8}$$

时，已知能级为$E_n^{(0)}$，$n=1,2,\cdots$。如哈密顿量为

$$H=H_0+\lambda\frac{p}{\mu},\ (\lambda\text{ 为实数}) \tag{9}$$

求能级E_n。

解：视λ为参变量，则$\partial H/\partial\lambda=p/\mu$，按照H-F定理，应有

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=\left\langle\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right\rangle_n=\frac{1}{\mu}\langle p\rangle_n \tag{10}$$

另一方面，利用基本对易式$[x,p]=\mathrm{i}\hbar$，易得

$$[x,H]=\frac{\mathrm{i}\hbar}{\mu}(p+\lambda), \tag{11}$$

在H的本征态$|\psi_n\rangle$下，求(11)式的平均值，应有

$$\begin{aligned}\langle[x,H]\rangle_n&=\langle\psi_n|(xH-Hx)\psi_n\rangle\\&=E_n\langle\psi_n|(x-x)|\psi_n\rangle=0,\end{aligned}$$

所以

$$\langle p\rangle_n=-\lambda, \tag{12}$$

代入(10)式，即得

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda}=-\frac{\lambda}{\mu}, \tag{13}$$

积分，即得

$$E_n(\lambda)=-\frac{\lambda^2}{2\mu}+E_n(\lambda=0)=E_n^{(0)}-\frac{\lambda^2}{2\mu} \tag{14}$$

这是一个利用H-F定理计算能级的实例。

练习2　在例2的(9)式中作变换$P=p+\lambda$，则H可以表示成

$$H=\frac{P^2}{2\mu}+V(x)-\frac{\lambda^2}{2\mu},$$

显然，

$$[x,P]=[x,p]=i\hbar,$$

试根据这些关系找出H和H_0的本征值的关系，从而求出E_n。

练习3　将电荷为q的一维谐振子置于均匀电场ε中，哈密顿算符变成

$$H=H_0-q\varepsilon x=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2-q\varepsilon x,$$

试利用谐振子能级公式$E_n^{(0)}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，仿照例2所用的方法求出$H$的本征值。(本题也可用坐标平移法求解。)

例3　设粒子在势场$V_1(x)$中运动时，束缚态能级为$E_n(1)$；在势场$V_2(x)$中运动时，束缚态能级为$E_n(2)$，其中$n=1,2,\cdots$，为能级编号。设对于任何x值，均有

$$V_1(x)\leqslant V_2(x),$$

试证明

$$E_n(1)\leqslant E_n(2)$$

证：考虑另一个介乎V_1和V_2间的势场

$$V(\lambda,x)=(2-\lambda)V_1(x)+(\lambda-1)V_2(x),$$
$$1\leqslant\lambda\leqslant2 \tag{15}$$

粒子在场$V(\lambda,x)$中运动时，总能量算符表示成

$$H(\lambda,x)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+V(\lambda,x), \tag{16}$$

由此造成的能级记为$E_n(\lambda)$，$n=1,2,\cdots$。注意，当$\lambda=1,2$时，

(15)式分别等于$V_1(x)$和$V_2(x)$，相应的能级即$E_n(1)$，$E_n(2)$。(16)式对λ求导，得到

$$\frac{\partial H}{\partial \lambda}=V_2(x)-V_1(x)\geqslant 0,$$

利用H-F定理，即得

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}E_n(\lambda)=\langle V_2-V_1\rangle_n\geqslant 0,$$

这表明λ增大时$E_n(\lambda)$只增不减，所以$E_n(1)\leqslant E_n(2)$。

这是一个利用H-F定理证明其它定理的例子。例3所证明的定理常用来对不同势场所造成的能级作定性比较分析。

6.2 维里定理

设粒子在势场$V(\boldsymbol{r})$中运动，则能量算符为

$$H=T+V=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}+V(\boldsymbol{r}), \tag{1}$$

以ψ_n表示任何一个归一化的束缚态波函数，则

$$\boxed{\left\langle\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right\rangle_n=\frac{1}{2}\langle\boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle_n} \tag{2}$$

此即维里定理，它的传统证明是利用Heisenberg运动方程，如下：

力学量算符的Heisenberg方程的一般形式为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[F,H], \tag{3}$$

当H取(1)式时，容易求出

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{r}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{r},H]=\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar\mu}[\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}^2]=\frac{\boldsymbol{p}}{\mu}, \tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{p}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{p},H]=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{p},V]=-\nabla V \tag{5}$$

因此，(3)式中取$F=\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}$，即得

$$\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p},H]=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}=\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{r}\cdot\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}$$

$$=\frac{\boldsymbol{p}^2}{\mu}-\boldsymbol{r}\cdot\nabla V。\tag{6}$$

上式在束缚态ψ_n下求平均值，左端贡献为0，遂得(2)式。

下面提供一种新的，更简单的证明方法，即利用H-F定理来证明维里定理。

在$\boldsymbol{r}$表象中，$\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$，$H$表示成

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}+V=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(\boldsymbol{r}),\tag{7}$$

则

$$\frac{\partial H}{\partial\hbar}=-\frac{\hbar}{\mu}\nabla^2=\frac{2}{\hbar}\ \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu},\tag{8}$$

根据H-F定理，应有

$$\frac{\partial E_n}{\partial\hbar}=\frac{2}{\hbar}\left\langle\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right\rangle_n \tag{9}$$

在$\boldsymbol{p}$表象中，$\boldsymbol{r}$的算符表示为

$$\boldsymbol{r}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}},\tag{10}$$

这时动能算符不含$\hbar$，势能$V(\boldsymbol{r})=V(\mathrm{i}\hbar\partial/\partial\boldsymbol{p})$则含$\hbar$。因此，$H$对$\hbar$求导，得到

$$\frac{\partial H}{\partial\hbar}=\frac{\partial V}{\partial\hbar}=\frac{\partial\boldsymbol{r}}{\partial\hbar}\cdot\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{r}}=\frac{\boldsymbol{r}}{\hbar}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r}),\tag{11}$$

根据H-F定理，应有

$$\frac{\partial E_n}{\partial \hbar}=\frac{1}{\hbar}\langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle_n \tag{12}$$

能级和平均值的数值应该与表象的选取无关。比较（9）式和(12)式，即得

$$\left\langle\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}\right\rangle_n=\frac{1}{2}\langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle_n=\frac{\hbar}{2}\frac{\partial E_n}{\partial \hbar} \tag{13}$$

其中第一个等式即维里定理。

维里定理也适用于多粒子体系，以x_α($\alpha=1,2,\cdots 3N$, N为粒子数）表示各粒子的位置(笛卡儿坐标)，则体系的总动能可以表示成

$$T=\sum_\alpha\frac{p_\alpha^2}{2\mu_\alpha}=-\hbar^2\sum_\alpha\frac{1}{2\mu_\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\right)^2, \tag{14}$$

体系的总势能(包括外场作用势和粒子间相互作用势)表示成

$$V=V(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_\alpha,\ \cdots), \tag{15}$$

则体系的总能量算符为

$$H=T+V=\sum_\alpha\frac{p_\alpha^2}{2\mu_\alpha}+V(x_1,\ x_2,\ \cdots,\ x_\alpha,\ \cdots) \tag{16}$$

在坐标表象中，$p_\alpha=-i\hbar\partial/\partial x_\alpha$；在动量表象中，$x_\alpha=i\hbar\partial/\partial p_\alpha$ 证明仍可仿照上述步骤进行，结果显然应该是：

$$\langle T\rangle_n=\sum_\alpha\frac{1}{2\mu_\alpha}\langle p_\alpha^2\rangle_n$$

$$=\frac{1}{2}\sum_\alpha\left\langle x_\alpha\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\right\rangle_n=\frac{\hbar}{2}\frac{\partial E_n}{\partial \hbar}, \tag{17}$$

这就是多粒子体系的维里定理。

如果势能V是全体x_a的ν次齐次函数，即

$$V(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots) = \lambda^\nu V(x_1, x_2, \cdots), \tag{18}$$

则上式对λ求导，再取$\lambda = 1$，可得

$$\sum_a x_a \cdot \frac{\partial V}{\partial x_a} = \nu V, \tag{19}$$

在单粒子情况下，上式即

$$\boldsymbol{r} \cdot \nabla V = \nu V \tag{19'}$$

将(19)式代入(17)式[或(19′)式代入(13)式]，即得

$$\boxed{\langle T \rangle_n = \frac{\nu}{2} \langle V \rangle_n} \tag{20}$$

这就是当V是全部坐标变量x_a的齐次函数时，维里定理的表示式。例如谐振子，$V \propto x^2$或r^2，相当于$\nu = 2$，故有

$$\langle T \rangle_n = \langle V \rangle_n = E_n/2, \tag{21}$$

又如在库仑吸引场中运动的粒子，$V \propto 1/r$，相当于$\nu = -1$，所以

$$\langle T \rangle_n = -\frac{1}{2} \langle V \rangle_n = -E_n \tag{22}$$

多电子原子或分子，粒子间作用势为库仑势，仍相当于$\nu = -1$的情形，所以体系总动能和总势能平均值仍保持(22)式的关系。

6.3 H-F定理和维里定理对中心力问题的应用

(1) 粒子在中心力场$V(r)$中运动时，$(H, \boldsymbol{l}^2, l_z)$ 的共同本征函数可以表示成

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{r} u(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \tag{1}$$

$u(r)$满足径向方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+V(r)+l(l+1)\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\right]u(r)=Eu(r) \tag{2}$$

及边条件

$$r\to 0,\ \infty\text{处},\ u(r)\to 0 \tag{3}$$

(2) 式类似于一维问题中的能量本征方程，$u(r)$ 相当于一维问题中的能量本征函数，能量算符则相当于

$$H(l,r)=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+V(l,r), \tag{4}$$

其中

$$V(l,r)=V(r)+l(l+1)\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{5}$$

称为等效势能。$l=0,1,2,\cdots$为角动量量子数，($\boldsymbol{l}^2=l(l+1)\hbar^2$)。由(2)式解出的能级一般记为$E_{ln_r}$，$n_r$为径向量子数（$u(r)$ 的节点数，$r=0,\infty$除外)，$n_r=0,1,2,\cdots$。亦即，对于每一个 l 值，由 (2) 式可以解出一组能级，由低到高，依次为E_{l0}，E_{l1}，E_{l2}，$\cdots$。

现在将各组能级作横向比较，即固定n_r，而考虑E_{ln_r}随l的变化趋势。视 l 为参变量，由(4)、(5)式可知

$$\frac{\partial H(l,r)}{\partial l}=(2l+1)\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}, \tag{6}$$

利用H-F定理，即得

$$\frac{\partial E_{ln_r}}{\partial l}=(2l+1)\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{ln_r} \tag{7}$$

由于$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle$恒大于0，故知$\partial E_{ln_r}/\partial l>0$，亦即$E_{ln_r}$将随$l$之升高而升高。由此可以断定，中心力场中粒子若存在束缚态，则基

态必为 s 态 ($l=0$)。此外，如能级已经算出，则利用 (7) 式可以计算$1/r^2$的定态平均值。

例 1　对于类氢离子和三维各向同性谐振子，计算离心势能$\boldsymbol{l}^2/2\mu r^2$的定态平均值。

解：类氢离子（核电荷Ze）的束缚态（H，$\boldsymbol{l}^2$、l_z的共同本征态）波函数记为

$$\psi_{nlm}=R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\ \varphi)=\frac{1}{r}u_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\ \varphi),$$

其中

$$n=l+n_r+1;\quad l,n_r=0,1,2,\cdots;\quad m=l,l-1,\ \cdots-l$$

能级为

$$E_{ln_r}=-\frac{Z^2e^2}{2a_0}(l+n_r+1)^{-2} \tag{8}$$

$$=-\frac{Z^2e^2}{2n^2a_0}=E_n, \tag{8'}$$

其中$a_0=\hbar^2/\mu e^2$为Bohr半径。因此

$$\frac{\partial}{\partial l}E_{ln_r}=\frac{\partial}{\partial n}E_n=\frac{Z^2e^2}{n^3a_0}$$

代入(7)式，即得ψ_{nlm}态下$1/r^2$的平均值为

$$\boxed{\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nlm}=\frac{1}{\left(l+\frac{1}{2}\right)n^3}\cdot\frac{Z^2}{a_0^2},} \tag{9}$$

从而

$$\left\langle\frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2}\right\rangle_{nlm}=\frac{l(l+1)Z^2e^2}{(2l+1)n^3a_0}=-E_n\frac{l\ (l+1)}{\left(l+\frac{1}{2}\right)n} \tag{10}$$

由于动能平均值为 $(-E_n)$，所以在动能中离心势能所占比例为

$l(l+1)\Big/\left(l+\frac{1}{2}\right)n$。当$n$给定，$l$越大，这个比例越大。当$l=n-1$（$l$的最大值），这个比例为$(n-1)\Big/\left(n-\frac{1}{2}\right)$，这时径向动能只占动能的$1/(2n-1)$。所以，如$n\gg 1$，在$(nlm)=(n,n-1,m)$态下径向动能很小，这种状态相当于Bohr量子论中的圆形轨道。

三维各向同性谐振子，$V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$，$(H, \boldsymbol{l}^2, l_z)$的共同本征态记为

$$\psi_{n_r lm}=R_{n_r l}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)=\frac{1}{r}u_{n_r l}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

相应的能级为

$$E_{ln_r}=\left(l+2n_r+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega \tag{11}$$

$$=\left(N+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega=E_N, \tag{11'}$$

其中

$$N=l+2n_r,\qquad l,n_r=0,1,2,\cdots$$

因此

$$\frac{\partial}{\partial l}E_{ln_r}=\frac{\partial}{\partial N}E_N=\hbar\omega,$$

代入(7)式，即得

$$\boxed{\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{n_r lm}=\frac{1}{l+\frac{1}{2}}\cdot\frac{\mu\omega}{\hbar},} \tag{12}$$

$$\left\langle\frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2}\right\rangle_{n_r lm}=\frac{l(l+1)}{2l+1}\hbar\omega \tag{13}$$

离心势能平均值仅与角量子数l有关，而与主量子数N无关。同

属能级E_N的各态中，以$l=N$者（相当于Bohr量子论中的圆形轨道）离心势能最大，为

$$\left\langle \frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2} \right\rangle_{l=N} = \frac{N(N+1)}{2N+1}\hbar\omega, \tag{14}$$

这时径向动能仅为

$$\left\langle \frac{p_r^2}{2\mu} \right\rangle_{l=N} = \left\langle \frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu} - \frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2} \right\rangle_{l=N}$$

$$= \frac{E_N}{2} - \frac{N(N+1)}{2N+1}\hbar\omega = \left(1+\frac{1}{4N+2}\right)\frac{\hbar\omega}{2} \sim \frac{\hbar\omega}{2} \tag{15}$$

在$(n_r lm)$下，径向动能平均值为

$$\left\langle \frac{p_r^2}{2\mu} \right\rangle_{n_r lm} = \frac{E_N}{2} - \frac{l(l+1)}{2l+1}\hbar\omega$$

$$= \left[N+\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{l+\frac{1}{2}} \right]\frac{\hbar\omega}{2}, \tag{16}$$

如n_r，$l \gg 1$（准经典情形），可作近似

$$l(l+1)\Big/\left(l+\frac{1}{2}\right) = l+\frac{1}{2},$$

则(13)、(16)式成为

$$\left\langle \frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2} \right\rangle_{n_r lm} = \left(l+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar\omega}{2}, \tag{13'}$$

$$\left\langle \frac{p_r^2}{2\mu} \right\rangle_{n_r lm} = (N-l+1)\frac{\hbar\omega}{2} = \left(n_r+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{16'}$$

(2) 下面对幂函数型中心势场

$$\boxed{V(r) = \lambda r^{\nu}} \tag{17}$$

的能级构造作一些定性讨论。λ代表势场的作用强度。首先是，在什么条件下存在束缚态？为此，$V(r)$-r曲线必须呈势阱形，

产[illegible]势[illegible]形[illegible]显然。条件是λ、ν同号，即

$$\lambda\nu > 0 \tag{18}$$

当ν、λ均为正值，$V \geqslant 0$，$r\to0$处$V\to0$，$r\to\infty$处$V\to\infty$，因此能级$E>0$，没有上限。$\nu=2$时，(17)式即谐振子势场。

当ν，λ均取负值，$V\leqslant0$，$r=0$为$V(r)$的奇点，$r\to\infty$处$V\to0$，因此束缚态能级$E<0$。如要求基态能级取有限值，根据维里定理，应有$\langle T\rangle=\frac{\nu}{2}\langle V\rangle$，因此

$$E=\langle T+V\rangle=\left(1+\frac{2}{\nu}\right)\langle T\rangle<0.$$

由于$\langle T\rangle>0$，因此指数ν必须满足条件

$$\boxed{\nu>-2} \tag{19}$$

如$\nu<-2$，基态能级将变成负无限大，粒子将坠落在力心($r=0$)上。这情况不能保证H为厄密算符，不予考虑。$\nu=-1$时，(17)式就是库仑场。

令$\beta=\hbar^2/2\mu$，总能量算符可以写成

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}+V(r)=-\beta\nabla^2+\lambda r^\nu, \tag{20}$$

视β、λ为参变量（互相独立），显然有

$$\beta\frac{\partial H}{\partial\beta}=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}=T,\qquad \lambda\frac{\partial H}{\partial\lambda}=V, \tag{21}$$

根据H-F定理，对于任何一个束缚态，

$$\langle T\rangle=\beta\frac{\partial E}{\partial\beta},\quad \langle V\rangle=\lambda\frac{\partial E}{\partial\lambda}, \tag{22}$$

$$\beta\frac{\partial E}{\partial\beta}+\lambda\frac{\partial E}{\partial\lambda}=\langle T+V\rangle=E \tag{23}$$

而由维里定理，应有

$$\beta\frac{\partial E}{\partial\beta}=\langle T\rangle=\frac{\nu}{2}\langle V\rangle=\frac{\nu}{2}\lambda\frac{\partial E}{\partial\lambda}. \tag{24}$$

合并(23)、(24)式，可得

$$\left(1+\frac{\nu}{2}\right)\lambda\frac{\partial E}{\partial\lambda}=E, \tag{25}$$

$$\left(1+\frac{2}{\nu}\right)\beta\frac{\partial E}{\partial\beta}=E \tag{26}$$

积分(25)式，得到E和λ的构造关系

$$E=c\,\lambda^{2/(2+\nu)}$$

积分(26)式，则得

$$E=c'\,\beta^{\nu/(2+\nu)}$$

c 与λ无关，c'与β无关。将以上二式统一起来，即得

$$\boxed{\begin{aligned}E&=A\lambda^{2/(2+\nu)}\,\beta^{\nu/(2+\nu)}\\&=A\lambda^{2/(2+\nu)}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^{\nu/(2+\nu)},\end{aligned}} \tag{27}$$

A为无量纲纯数，它一般是能级的量子数和ν的函数。考虑到条件$\nu>-2$，由(27)式易得以下结论：不论$\nu>0$或$\nu<0$，作用强度$|\lambda|$增大时，$|E|$随之增大；如λ与粒子质量μ无关，则当$\nu>0$，μ增大时E减小；当$\nu<0$，μ增大时$|E|$增大。亦即：粒子质量μ的增加总是导致能级下降。

由(27)式还可看出，如$\lambda\propto\mu^{\nu/2}$，则能级值$E$与粒子质量$\mu$无关$\left(\text{例如谐振子，}\nu=2\text{，}\lambda=\frac{1}{2}\mu\omega^2\right)$。

例2　粒子在势场$V(r)=\lambda r^{\nu}$中运动，试确定长度和能量的特征值的量纲构造式。

解：以r_0表示特征长度，比较离心势能$l^2/2\mu r^2$和势能$V(r)$的量纲，应有

$$\frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} \sim |\lambda| r_0^\nu,$$

因此

$$r_0 \sim \left(\frac{\hbar^2}{\mu|\lambda|}\right)^{1/(2+\nu)} \tag{28}$$

而能量特征值的量纲构造式为

$$E \sim |\lambda| r_0^\nu \sim |\lambda|^{2/(2+\nu)} \left(\frac{\hbar^2}{\mu}\right)^{\nu/(2+\nu)}, \tag{29}$$

这和(27)式是一致的。

例 3 粒子在势场

$$V(r) = V_0 \ln\left(\frac{r}{r_0}\right), \quad V_0, \ r_0 > 0 \tag{30}$$

中运动，试证明：(a) 各束缚态动能平均值相等，

(b) 能级间距与粒子质量无关。

证：总能量算符为

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V_0 \ln(r/r_0) \tag{31}$$

视粒子质量μ为参变量，即得

$$-\mu\frac{\partial H}{\partial \mu} = T \tag{32}$$

利用H-F定理，即得

$$-\mu\frac{\partial E_n}{\partial \mu} = \langle T \rangle_n \tag{33}$$

如对坐标作尺度变换，令

$$\boldsymbol{R} = \sqrt{\mu}\,\boldsymbol{r}, \tag{34}$$

则H可以表示成

$$
\begin{aligned}
H &= -\frac{1}{2}\hbar^2\nabla_R^2+V_0\ln(R/r_0\sqrt{\mu}) \\
&= -\frac{1}{2}\hbar^2\nabla_R^2+V_0\left(\ln\frac{R}{r_0}-\frac{1}{2}\ln\mu\right).
\end{aligned}
\tag{35}
$$

这时

$$
-\mu\frac{\partial H}{\partial\mu}=\frac{V_0}{2}. \tag{36}
$$

再利用H-F定理，即得

$$
-\mu\frac{\partial E_n}{\partial\mu}=\frac{V_0}{2} \tag{37}
$$

比较(33)、(37)式，即得

$$
\langle T\rangle_n=\frac{V_0}{2} \tag{38}
$$

至此已经证明了命题(a)。(38)式也可直接利用维里定理而求出。

对(37)式积分，得到

$$
E_n=-\frac{V_0}{2}\ln(\mu/\mu_n). \tag{39}
$$

μ_n 为积分常数，与 μ 无关，但可能与能级序数 n 有关。任何两个能级的间距为

$$
E_n-E_k=\frac{V_0}{2}\ln(\mu_n/\mu_k), \tag{40}
$$

也与 μ 无关，此即命题(b)。本题相当于例2中 $\nu\to 0$ 的情形。

练习 在坐标表象中用尺度变换($\boldsymbol{R}=\boldsymbol{r}/\hbar$)的方法证明维里定理。

例4 粒子在势场

$$V(r)=V_0\left(\frac{r}{a}\right)^{\nu}, \qquad V_0, a>0 \tag{41}$$

中运动,讨论 $\nu\to\infty$ 时特征长度和特征能量对各参数的依赖关系。

解：本题相当于例 2 中 $\lambda=V_0a^{-\nu}$。按照(28)、(29)式，特征长度和特征能量为

$$r_0\sim\left(\frac{\hbar^2}{\mu\lambda}\right)^{1/(2+\nu)}=\left(\frac{\hbar^2a^{\nu}}{\mu V_0}\right)^{1/(2+\nu)}\xrightarrow{\nu\to\infty}a, \tag{42}$$

$$E\sim\lambda^{2/(2+\nu)}\left(\frac{\hbar^2}{\mu}\right)^{\nu/(2+\nu)}=\left(\frac{V_0}{a^{\nu}}\right)^{\frac{2}{2+\nu}}\left(\frac{\hbar^2}{\mu}\right)^{\frac{\nu}{2+\nu}}$$

$$\xrightarrow{\nu\to\infty}\frac{\hbar^2}{\mu a^2} \tag{43}$$

特征长度及特征能量均与V_0无关。这一点和无限深势阱相同。事实上，$\nu\to\infty$时(41)式正是无限深球方势阱的表示式，等价于，

$$V(r)=\begin{cases}0, & r<a,\\ \infty, & r>a,\end{cases} \tag{44}$$

a 为势阱半径。众所周知，对于无限深势阱的任何一个能量本征态，动能平均值等于能量本征值，而势能平均值则可视为0。这个事实可用维里定理来解释。根据维里定理，

$$\langle V\rangle_n=\frac{2}{\nu}\langle T\rangle_n,$$

$$\langle T\rangle_n=\frac{\nu}{2+\nu}E_n, \quad \langle V\rangle_n=\frac{2}{2+\nu}E_n,$$

当 $\nu\to\infty$，显然就有

$$\langle T_n\rangle\to E_n, \quad \langle V\rangle_n\to 0$$

(3) 下面讨论径向几率分布问题。粒子在中心力场中运动时，对于任何归一化的能量本征态，径向几率密度为

$$r^2R^2(r)=u^2(r),$$

粒子在给定的球（半径 a）内出现几率为

$$P(a)=\int_0^a R^2 r^2\,\mathrm{d}r=\int_0^a u^2(r)\,\mathrm{d}r \tag{45}$$

归一化条件为

$$P(\infty)=\int_0^\infty R^2 r^2\,\mathrm{d}r=\int_0^\infty u^2(r)\,\mathrm{d}r=1 \tag{46}$$

设势场为$V=\lambda r^\nu(-2<\nu)$，给定ν和能级序数(n_r, l)后，几率$P(a)$依赖于粒子质量μ和作用强度λ。现在就来讨论$P(a)$对μ、λ的依赖关系。

$u(r)$满足径向方程(2)，我们首先将它无量纲化，令

$$\rho=r\left(\frac{2\mu|\lambda|}{\hbar^2}\right)^{1/(2+\nu)},$$

$$u(r)=cw(\rho), \tag{47}$$

$$\varepsilon=E\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{\hbar^2}{2\mu|\lambda|}\right)^{2/(2+\nu)}, \tag{48}$$

ρ即无量纲的径向距离，ε即无量纲的能量。(2)式变成

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}w(\rho)+\left[\varepsilon-\frac{\lambda}{|\lambda|}\rho^\nu-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]w(\rho)=0 \tag{49}$$

$w(\rho)$作为上式的特征解，和μ，$|\lambda|$的值没有关系。如令$w(\rho)$满足归一化条件

$$\int_0^\infty w^2(\rho)\,\mathrm{d}\rho=1, \tag{50}$$

利用$u(r)$的归一化条件(46)式，容易求出(47)式中的归一化常数

$$c=\left(\frac{\rho}{r}\right)^{1/2}=\left(\frac{2\mu|\lambda|}{\hbar^2}\right)^{1/2(2+\nu)} \tag{51}$$

视粒子质量μ为参变量，显然有

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mu} u(r) &= \frac{\partial c}{\partial \mu} \omega(\rho) + c \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \frac{d\omega}{d\rho} \\
&= \frac{c}{2(2+\nu)\mu} \omega(\rho) + \frac{c}{(2+\nu)\mu} \rho \frac{d\omega}{d\rho} \\
&= \frac{1}{2(2+\nu)\mu} \left[u(r) + 2r \frac{du}{dr} \right] \\
&= \frac{1}{2(2+\nu)\mu} \frac{1}{u(r)} \frac{d}{dr} [r u^2(r)]
\end{aligned}
\tag{52}
$$

几率 $P(a)$ 对 μ 的变化率为

$$
\frac{\partial}{\partial \mu} P(a) = 2\int_0^a u(r) \frac{\partial u(r)}{\partial \mu} dr \tag{53}
$$

将(52)代入(53)式，并利用边条件 $u(0)=0$，即得

$$
\frac{\partial}{\partial \mu} P(a) = \frac{1}{(2+\nu)\mu} a u^2(a) \geqslant 0 \tag{54}
$$

这结果表明，当粒子质量 μ 增大时，粒子出现在固定球内的几率 $P(a)$ 只能增大，不会减小。(54)式中等号仅出现于 $u(a)=0$ 的情况，即 $r=a$ 恰好是 $u(r)$ 的节点。

在 $\rho-r$ 关系(47)式中，μ 与 $|\lambda|$ 的地位对称，所以 $P(a)$ 对 $|\lambda|$ 的依赖关系可以仿此进行讨论，结果为

$$
\frac{\partial}{\partial |\lambda|} P(a) = \frac{1}{(2+\nu)|\lambda|} a u^2(a) \geqslant 0, \tag{55}
$$

$|\lambda|$ 增大时，几率 $P(a)$ 只能增大，不会减小。

(54)式中，如 $\nu \to \infty$，则 $\frac{\partial}{\partial \mu} P(a) \to 0$，即 $P(a)$ 与粒子质量 μ 无关。这正好反映如下事实：无限深势阱中的粒子，波函数与粒子质量无关，因此粒子的空间几率分布也与质量无关。

以上关于几率 $P(a)$ 对 μ，$|\lambda|$ 的依赖关系，可从量纲的角度定性解释如下。以 r_0 表示特征长度（见(28)式），当 μ 或 $|\lambda|$ 变化

时，如a/r_0保持不变，则几率$P(a)$也不变。现在的条件是，a给定不变。因此，当μ或$|\lambda|$增大时，r_0减小，a/r_0增大（即无量纲化的球面半径增大），故粒子在球内出现几率增大。

6.4 一维氢原子[1)]

一维氢原子问题相当于

$$V(x)=-\frac{\kappa}{|x|},\quad \kappa>0 \tag{1}$$

只讨论束缚态，$E<0$。能量本征方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi''-\frac{\kappa}{|x|}\psi=E\psi \tag{2}$$

由于$V(x)=V(-x)$，所以能量本征函数ψ_E总可以表示成具有确定宇称的函数，即奇函数或偶函数，因此由$x>0$区域(2)式的解即可确定能量本征值。

根据维里定理，能量本征值和势能平均值有下列关系（见§6.2，(22)式）：

$$E=\frac{1}{2}\langle V\rangle=-\frac{\kappa}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^2\frac{\mathrm{d}x}{|x|}=-\kappa\int_0^{\infty}\psi^2\frac{\mathrm{d}x}{x} \tag{3}$$

易见，$x\to 0$处如$\psi(0)\neq 0$，则积分是发散的，因而$E=-\infty$。亦即，如E取有限值，则ψ必须满足边条件

$$x\to 0,\quad \psi\to 0 \tag{4}$$

方程(2)及边条件(4)完全类似于三维氢原子的s态（$l=0$）的径向方程及边条件，后者为

$$\psi(r)=\frac{1}{r}u(r)/\sqrt{4\pi}, \tag{5}$$

1) 参看R. Loudon, *American Journal of Physics*, 27(1959) 649.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}u-\frac{\kappa}{r}u=Eu, \quad (6)$$

$$r\to 0,\quad u\to 0 \quad (7)$$

众所周知，三维氢原子 s 态能级已包含了全部束缚态能级，它们是（取自然单位，即 $\hbar=\mu=\kappa=1$，详见§7.1）

$$E_n=-\frac{1}{2n^2},\quad n=1,2,3,\cdots, \quad (8)$$

波函数为（略去归一化常数）

$$u_n(r)=r\mathrm{F}\left(1-n,2,\frac{2r}{n}\right)\mathrm{e}^{-r/n}, \quad (9)$$

$(n-1)$即径向量子数n_r（注意$l=0$）。F 为合流超几何函数，是个$(n-1)$次多项式(参看第二章附录1)。

由于$x>0$区域(2)式类似于(6)式，边条件(4)式类似于(7)式，所以(8)式也是一维氢原子问题的束缚态能级（基态不在内）。(9)式中r换成x，即得一维氢原子束缚态波函数在$x>0$区域的表示式，再按照偶函数和奇函数的定义构造出$x<0$区域的波函数就行了。由于$x\to 0$处ψ'可以不连续(见第三章附录)，显然对于每一个E_n，均有一个偶宇称波函数和一个奇宇称波函数，它们是

$$\psi_{n+}(x)=\begin{cases} x\mathrm{F}\left(1-n,2,\dfrac{2x}{n}\right)\mathrm{e}^{-x/n}, & x>0,\\ -x\mathrm{F}\left(1-n,2,\dfrac{-2x}{n}\right)\mathrm{e}^{x/n}, & x<0,\end{cases} \quad (10)$$

$$\psi_{n-}(x)=\begin{cases} \psi_{n+}(x), & x>0,\\ -\psi_{n+}(x), & x<0,\end{cases} \quad (11)$$

（均未归一化）。注意，它们都满足边条件(4)，具体说就是

$$x\to 0,\quad \psi_{n\pm}\to\mp x \quad (12)$$

它们的微商则是

$$\psi'_{n+}(0^+) = 1\ ,\quad \psi'_{n+}(0^-) = -1\ ;$$
$$\psi'_{n-}(0^+) = 1\ ,\quad \psi'_{n-}(0^-) = 1 \tag{13}$$

即在 $x = 0$ 处，ψ'_{n-} 连续，ψ'_{n+} 则不连续。

ψ_{1+} 和 ψ_{1-} 的波形如图6-1所示。$x = 0$ 是 ψ_{1-} 的唯一波节，也是 ψ_{1-} 的双重波节。

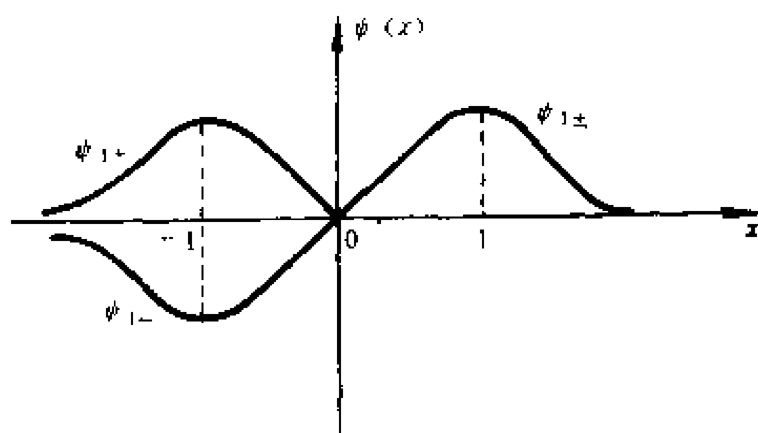


图 6-1

下面讨论基态。基态应该没有波节，因此 $x = 0$ 处 $\psi \neq 0$，根据本节开始处的讨论，基态能级应为 $E_0 = -\infty$。为了充分论证这一点，也为了求出基态波函数，我们可在 $x \sim 0$ 附近将一维库仑势(1)式和 δ 势阱

$$V_\gamma(x) = -\gamma\delta(x) \tag{14}$$

作一比较。粒子在 δ 势阱 $V_\gamma(x)$ 中运动时，唯一的束缚态（偶宇称）能级和波函数为

$$E = -\mu\gamma^2/2\hbar^2, \tag{15}$$

$$\psi = \frac{\sqrt{\mu\gamma}}{\hbar} e^{-\mu\gamma|x|/\hbar^2}, \tag{16}$$

（ψ 已归一化）。令 $\mu = \hbar = 1$，E 和 ψ 可以写成

$$E = -\gamma^2/2, \tag{15'}$$

$$\psi_1 = \sqrt{\gamma}\, e^{-\gamma|x|} = (-2E)^{1/4} e^{-\sqrt{-2E}\,|x|} \tag{16}$$

现在考虑另一个势场(自然单位)

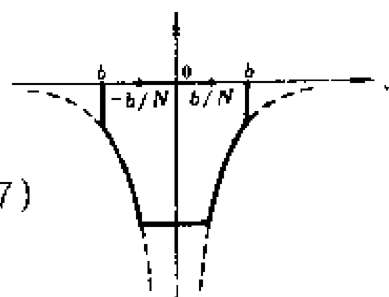


图 6-2

$$V(b, N, x) = \begin{cases} 0, & |x| > b, \\ -\dfrac{1}{|x|}, & \dfrac{b}{N} < |x| < b, \\ -\dfrac{N}{b}, & |x| < \dfrac{b}{N}, \end{cases} \tag{17}$$

其中 $b \ll 1$，$N \gg 1$。势场(17)和(1)式的关系如图6-2所示。图中实线为$V(b, N, x)$，虚线为$V(x) = -1/|x|$。显然

$$V(b, N, x) \geqslant V(x) = -\frac{1}{|x|}, \tag{18}$$

因此$V(x)$场(库仑场)的基态能级应低于$V(b, N, x)$场的基态能级。另一方面，当$b \to 0$时，$V(b, N, x)$可以当作一个δ势阱$V_\gamma(x)$，对于后者

$$\int_{-\infty}^{\infty} V_\gamma(x)\,\mathrm{d}x = -\gamma;$$

对于(17)式，

$$\int_{-\infty}^{\infty} V(b, N, x)\,\mathrm{d}x = -\frac{N}{b}\cdot 2\frac{b}{N} - 2\int_{b/N}^{b} \frac{\mathrm{d}x}{x}$$

$$= -2(1 + \ln N),$$

因此，

$$V(b, N, x) \sim -2(1 + \ln N)\,\delta(x) \tag{19}$$

相当于(14)式中$\gamma = 2(1 + \ln N)$。因此$V(b, N, x)$场的基态能级为

$$E = -\frac{\gamma^2}{2} = -2(1 + \ln N)^2 \approx -2(\ln N)^2 \tag{20}$$

由此可见，库仑场的基态能级E_0满足不等式

$$E_0 < -2(\ln N)^2, \quad N \gg 1 \tag{21}$$

就$x\sim 0$附近的性质而言，$N\to\infty$时$V(b, N, x)$就是库仑场。由此可见一维库仑场的基态能级为$E_0=-\infty$。

$N\to\infty$时，$\gamma\to\infty$，亦即，就$x\sim 0$附近的性质而言，库仑场相当于强度(γ)为无限大的δ势阱。由(16′)式可得

$$|\psi_\gamma|^2=\gamma e^{-2\gamma|x|}, \tag{22}$$

其分布宽度为$(\langle x^2\rangle)^{1/2}=1/\sqrt{2}\gamma=1/2\sqrt{-E}$。当$N\to\infty$，$\gamma$，$|E|$均$\to\infty$，分布宽度$\to 0$，几率分布集中在$x\sim 0$附近，亦即

$$|\psi_\gamma(x)|^2 \xrightarrow{\gamma\to\infty} \delta(x) \tag{23}$$

库仑场的基态几率分布应该比δ势阱的基态几率分布更加集中于$x\sim 0$附近。由此可知库仑场的基态波函数为

$$\psi_0(x)=[\delta(x)]^{1/2}, \tag{24}$$

即粒子只出现于$x\sim 0$附近。按照维里定理，基态的动能平均值为

$$\langle T\rangle_0=-E_0=\infty \tag{25}$$

最后，讨论一维幂函数型势阱

$$V(x)=-\kappa|x|^\nu, \quad \nu<0 \tag{26}$$

的基态能级，注意$x=0$为$V(x)$的奇点。取自然单位($\hbar=\mu=\kappa=1$)并任取$b\ll 1$，易得

$$\int_{-b}^{b} V(x)\,dx=-2\int_0^b x^\nu\,dx \tag{27}$$

当$\nu\leqslant -1$，上式右端$\to-\infty$，亦即$V(x)$在$x\sim 0$附近的性质相当于强度无限大的δ势阱。故基态能量为$-\infty$。当$\nu>-1$，由(27)式易见

$$\int_{-b}^{b} V(x)\,\mathrm{d}x = -\frac{2}{\nu+1} b^{\nu+1} \xrightarrow{b\to 0} 0, \tag{28}$$

$V(x)$在$x\sim 0$附近的性质相当于强度趋于0的δ势阱，所以基态能量是有限值。

第七章 自然单位

自然单位，就是用体系的几个主要特征量作为相应的物理量的单位。在具体计算中，可令相应的物理量或参数为1，因此在运算过程中这些参数不再出现。我们只需在最后结果中根据各物理量的量纲添上相应的单位即可。自然单位的优点不仅在于可使运算过程中书写简化，而且把体系的各种特征量清楚地显示出来。此外，还便于研究不同体系的数学处理之间可能存在的密切关系。

为方便起见，在表7-1中列出了δ势，线性势，谐振子势和库仑势中粒子的自然单位，在§7.1～7.4中分别详细讨论它们。在§7.5中讨论库仑势和各向同性谐振子势的关系。§7.6将比较三维和二维中心力场中粒子的对应关系。

7.1 δ势阱

δ势阱取为

$$V(x) = -\gamma\delta(x),\quad \gamma > 0 \tag{1}$$

则Schrödinger方程为

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\delta(x)\right)\psi = 0,$$

$$(E<0) \tag{2}$$

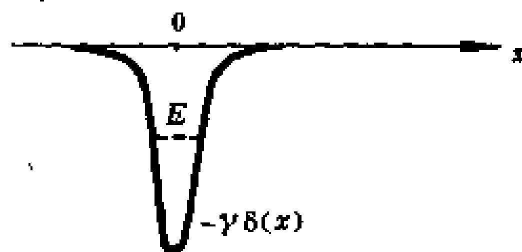


图 7-1

采用自然单位$\mu = \hbar = \gamma = 1$，则

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (2E + 2\delta(x))\psi = 0 \tag{3}$$

表 7-1 自然单位

	δ势	线性势	谐振子势	库仑场 $V(r)=-\kappa/r$	
	$V(x)=-\gamma\delta(x)$ $(\gamma>0)$	一维 $V(x)=\begin{cases}Fx, & x>0\ (F>0)\\ \infty, & x<0\end{cases}$ 三维 $V(r)=Fr$	一维 $V(x)=\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2$ 二维 $V(\rho)=\frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2$ 三维 $V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2$	类氢原子 $(\kappa=Ze^2)$	氢原子 $(\kappa=e^2)$
自然单位	$\mu=\hbar=\gamma=1$	$\mu=\hbar=F=1$	$\mu=\hbar=\omega=1$	$\mu=\hbar=\kappa=1$	$\mu=\hbar=e=1$ (原子单位)
特征量					
能量$[E]$	$\mu\gamma^2/\hbar^2$	$(\hbar^2F^2/\mu)^{1/3}$	$\hbar\omega$	$\mu\kappa^2/\hbar^2$	$\mu e^4/\hbar^2$
长度$[L]$	$\hbar^2/\mu\gamma$	$(\hbar^2/\mu F)^{1/3}$	$\sqrt{\hbar/\mu\omega}$	$\hbar^2/\mu\kappa$	$\hbar^2/\mu e^2=a$ (Bohr半径)
时间$[T]$	$\hbar^3/\mu\gamma^2$	$(\mu\hbar/F^2)^{1/3}$	ω^{-1}	$\hbar^3/\mu\kappa^2$	$\hbar^3/\mu e^4$
速度$[v]$	$\gamma/\hbar$	$(\hbar F/\mu^2)^{1/3}$	$\sqrt{\hbar\omega/\mu}$	$\kappa/\hbar$	$e^2/\hbar$
动量$[p]$	$\mu\gamma/\hbar$	$(\mu\hbar F)^{1/3}$	$\sqrt{\mu\hbar\omega}$	$\mu\kappa/\hbar$	$\mu e^2/\hbar$

上式积分，$\int_{0^-}^{0^+} \mathrm{d}x$，得

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -2\psi(0) \tag{4}$$

在$x > 0$区域，方程$\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + 2E\psi = 0$（$E < 0$）的解的形式为

$$\psi \sim \mathrm{e}^{\pm\sqrt{-2E}x}$$

利用$x \to \infty$，ψ有界条件，只能取

$$\psi \sim \mathrm{e}^{-\sqrt{-2E}x} \quad (\text{束缚态}) \tag{5}$$

由于$V(-x) = V(x)$，束缚态必有一定宇称。对于偶宇称解，$\psi(-x) = \psi(x)$，结合条件(4)，可知

$$\psi'(0^+) = -\psi'(0^-) = -\psi(0) = -1,$$

而由(5)式，

$$\psi'(0^+) = -\sqrt{-2E},$$

所以

$$\sqrt{-2E} = 1, \quad \text{即} \quad E = -\frac{1}{2},$$

添上自然单位，得

$$E = -\frac{1}{2}\,\frac{\mu\gamma^2}{\hbar^2} \tag{6}$$

相应的偶宇称波函数为

$$\psi \sim \mathrm{e}^{-|x|},$$

添上自然单位，并归一化，得

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}\mathrm{e}^{-|x|/L}, \quad \left(L = \frac{\hbar^2}{\mu\gamma}\right) \tag{7}$$

类似的分析可以证明，**δ势阱中不存在奇宇称束缚态**。

练习　对于束缚态(7)，证明动能平均值$\langle T \rangle = -E$，与维里定理的普遍结论比较。

7.2 线 性 势

(1) 一维线性势

$$V(x)=\begin{cases}Fx, & x\geqslant 0,\ (F>0),\\ \infty, & x<0\end{cases} \tag{1}$$

在$x\geqslant 0$区域，Schrödinger方程为

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi+\frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi-\frac{2\mu Fx}{\hbar^2}\psi=0,\ (E>0) \tag{2}$$

采用自然单位($\mu=\hbar=F=1$)，则

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+2(E-x)\psi=0,\ (x\geqslant 0) \tag{3}$$

边条件为

$$\psi(0)=0 \tag{4}$$

$$\psi(\infty)=0,\ (\text{束缚态})。 \tag{5}$$

令

$$2^{1/3}(E-x)=-\xi, \tag{6}$$

(3)式化为

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2}-\xi\psi=0 \tag{7}$$

满足边条件(5)的解可表为Airy函数$\mathrm{Ai}(\xi)$，见图7-2。边条件(4)表为

$$\mathrm{Ai}(\xi=-2^{1/3}E)=0, \tag{8}$$

此即确定能量本征值E的方程。根据Airy函数表进行数字解，其根记为$-\xi_n$，$n=1,2,3,\cdots$。

$$\xi_1=2.338,\ \xi_2=4.088,\ \xi_3=5.521,\ \xi_4=6.787,\ \cdots,$$

能量本征值为

$$E_n=2^{-1/3}\xi_n,\ (\text{自然单位}),\ n=1,2,3,\cdots \tag{9}$$

添上自然单位为

$$E_n=\left(\frac{\hbar^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3}\xi_n \tag{10}$$

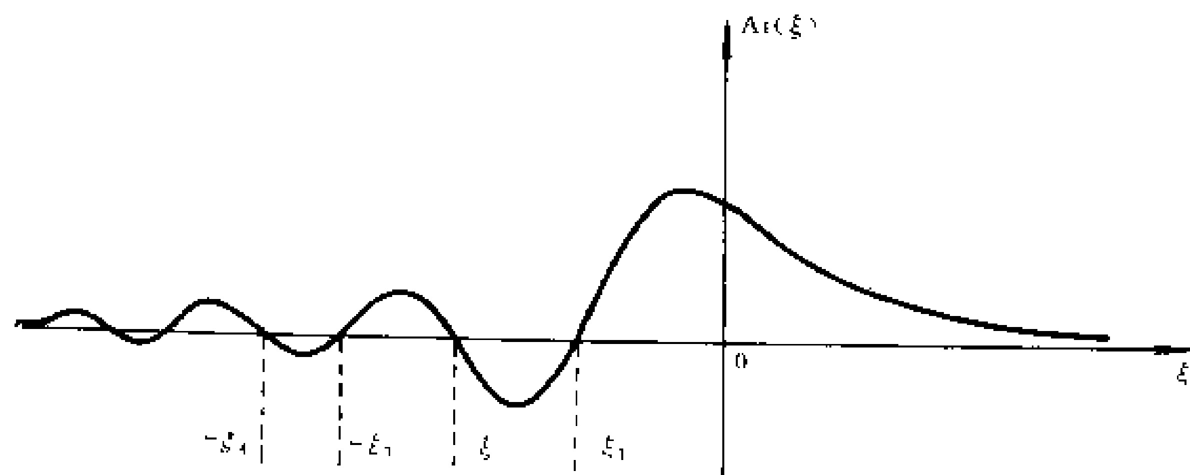


图 7 2

(2) 三维线性中心势

$$V(r)=Fr,\ (F>0) \tag{11}$$

径向方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}+Fr\right]R_l(r)=ER_l(r) \tag{12}$$

令$R_l(r)=\chi_l(r)/r$，则

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}+Fr\right]\chi_l(r)=E\chi_l(r) \tag{13}$$

采用自然单位，则

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}+2(E-r)\right]\chi_l(r)=0 \tag{14}$$

对于 s 波($l=0$)，

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_0+2(E-r)\chi_0=0 \tag{15}$$

与(3)式相同，边条件为

$$\chi_0(0)=0,\quad \chi_0(\infty)=0,\ (\text{束缚态}) \tag{16}$$

解法同上。对于P波($l=1$)，d波($l=2$)，…，则无解析解。常用变分法近似求解。

对于s波，也可用变分法求解。令其基态的试探波函数表为

$$R_0(r)=e^{-\lambda r},\ \text{或}\ \chi_0(r)=re^{-\lambda r}, \tag{17}$$

$$\langle\chi_0|\chi_0\rangle=\pi/\lambda^3,$$

能量平均值为

$$E(\lambda)=\frac{\left\langle\chi_0\left|\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+r\right)\right|\chi_0\right\rangle}{|\langle\chi_0|\chi_0\rangle|}=\frac{1}{2}\lambda^2+\frac{3}{2\lambda}, \tag{18}$$

由极值条件

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial\lambda}=0\quad\rightarrow\quad\lambda=\left(\frac{3}{2}\right)^{1/3}$$

代入(18)式，得基态能量近似值

$$\begin{aligned}E_0&=\left(\frac{3}{2}\right)^{5/3}\qquad\left(\text{单位：}\left(\frac{h^2F^2}{\mu}\right)^{1/3}\right)\\&=2^{1/3}\cdot\left(\frac{3}{2}\right)^{5/3}\left(\frac{h^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3}\\&=2.4764\cdot\left(\frac{h^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3},\end{aligned} \tag{19}$$

与精确解$\xi_1=2.338$相比，偏差= 6 %。

对于2p态，试探波函数可选为　$R_1(r)=re^{-\lambda r}$。

对于3d态，试探波函数可选为　$R_2(r)=r^2e^{-\lambda r}$。

用变分法可求出其最低能级，列于表7-2中。这些结果可用来分析夸克偶素(quarkonium)的能谱。

在强子结构理论中，介子被看成夸克和反夸克形成的束缚态q$\bar{q}$)，称为夸克偶素。夸克有6种：

表 7-2 线性中心势中能量本征值 $\left[\text{单位}\left(\frac{\hbar^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3}\right]$

态	严格解	变分法近似解
1s	2.338	2.477
2p	无	3.48
2s	4.088	4.29
3s	5.521	—
3d	无	4.35
4s	6.787	—

记号为	u	d	s	c	b	(t)
电荷	2/3	−1/3	−1/3	2/3	−1/3	2/3

反夸克的电荷与相应的夸克反号。例如：

π^+：$(u\bar{d})$，π^-：$(d\bar{u})$，π^0：$(u\bar{u}+d\bar{d})$，

K^+：$(u\bar{s})$，K^0：$(d\bar{s})$，

K^-：$(s\bar{u})$，$\bar{K}^0$：$(s\bar{d})$，

ϕ：$(s\bar{s})$。

自然界中尚未观察到自由夸克。对此人们有如下看法：在粒子(介子或其它强子）内部，其组成夸克之间有强相互作用。当夸克之间距离增大时，相互作用增强，将超过产生（$q\bar{q}$）的阈值，因此一种新的介子会产生，而不是出现自由夸克，这种现象称为夸克禁闭(quark confinement)。曾经有过几种形式的禁闭势提出来解释夸克偶素的结构。线性中心势是其中的一种。在一些重介子，例如J/ψ：$(c\bar{c})$ 和Υ：$(b\bar{b})$，所组成的夸克质量很大，因而用非相对论的势模型来近似分析是有一定道理的。实验观测到它们的低激发谱如表7-3(能量单位GeV)。夸克的自旋为$\frac{1}{2}$，两个夸克自旋之和 $\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$，$\boldsymbol{s}^2$本征值为 $s(s+1)$，$s=0,1$。总角动量 $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$，$\boldsymbol{l}$ 为相对轨道角动量。$j=l+1$，l，$l-1$，

表 7-3

态	J/ψ	Υ
$1\,^3S_1$	3.097	9.458
$2\,^3P_{0,1,2}$	3.514	
$2\,^3S_1$	3.685	10.016
$3\,^3S_1$	4.730	10.323
$3\,^3D_{1,2,3}$	3.770	
$4\,^3S_1$	4.414	10.547

$(l\neq 0)$，或$j=0$，$1(l=0)$。考虑到波函数交换对称性，对于p态$(l=1)$，s 必为1，所以有三个态$^3P_{0,1,2}$，其余类推。

根据J/ψ的能谱观测值

$$E(2^3S_1)-E(1^3S_1)=0.588\,\text{GeV},$$

而按线性中心势计算，其值为

$$\left(\frac{\hbar^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3}(4.088-2.338)=1.75\cdot\left(\frac{\hbar^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3},$$

式中μ为约化质量，$\mu=m_q/2$。由上式可得出

$$\left(\frac{\hbar^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3}=0.336\,\text{GeV}$$

设J/ψ粒子质量为M，按实验观测，$Mc^2=3.097\,\text{GeV}$。按照夸克偶素的线性中心势模型，得

$$Mc^2=3.097=2m_c c^2+E_{10},$$

m_c是c夸克的质量，而

$$E_{10}=2.338\left(\frac{\hbar^2F^2}{2\mu}\right)^{1/3}=0.786\,\text{GeV}$$

由此可求出

$$m_c c^2=1.16\,\text{GeV}$$

类似地，从Υ粒子质量的观测值（见表7-3），可求出b夸克的质量

$$m_b c^2=4.34\,\text{GeV}$$

可见c夸克和b夸克的质量都很大。

7.3 谐振子势

(1) 一维谐振子

Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2\right)\psi(x)=E\psi(x) \tag{1}$$

采用自然单位，则有

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi+(2E-x^2)\psi(x)=0 \tag{2}$$

$x=\pm\infty$是方程的奇点。当$|x|\to\infty$，方程化为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}-x^2\psi=0, \tag{3}$$

因而波函数的渐近行为是

$$\psi\sim e^{\pm x^2/2},$$

考虑到波函数在无穷远处的有界条件，只能取

$$\psi\sim e^{-x^2/2} \tag{4}$$

令

$$\psi(x)=e^{-\frac{1}{2}x^2}u(x), \tag{5}$$

则

$$\frac{d^2u}{dx^2}-2x\frac{du}{dx}+(2E-1)u=0, \tag{6}$$

此即Hermite 方程。在方程的常点$x=0$邻域（$|x|<\infty$）用级数解法(Taylor展开)求解。分析表明，只当方程的系数

$$(2E-1)=2n,\quad n=0,1,2,\cdots \tag{7}$$

时，u 的级数解才中断为一个 n 次幂多项式，即 Hermite 多项式 $H_n(x)$。这样才能保证 $\psi(x)=e^{-\frac{1}{2}x^2}u(x)$ 在$|x|\to\infty$时有界。换言之，要求谐振子能量取下列分立值

$$E = E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

加上自然单位，

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \cdots。 \tag{8}$$

波函数为

$$\psi_n(x) \sim e^{-\frac{1}{2}x^2} H_n(x),$$

加上自然单位

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), \quad \frac{1}{\alpha} = \sqrt{\hbar / \mu\omega}, \tag{9}$$

N_n为归一化常数，

$$N_n = \left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!} \right]^{1/2}$$

(2) 二维各向同性谐振子

若只对能量本征值有兴趣，则不妨采用直角坐标系，把二维谐振子化为两个一维谐振子，立即可写出其能量本征值。但为了展现二维各向同性谐振子的对称性，则宜采用极坐标系。在极坐标系中，

$$V = \frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2, \quad \rho = \sqrt{x^2 + y^2} \tag{10}$$

Schrödinger方程表为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) + \frac{1}{2}\mu\omega^2\rho^2 \right] \psi = E\psi \tag{11}$$

采用自然单位（$\mu = \hbar = \omega = 1$），则

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)\psi + (2E - \rho^2)\psi = 0 \tag{12}$$

由于能级简并，选择能量本征态同时也是守恒量$l_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$的本征态是方便的，

即令

$$\psi(\rho,\ \varphi)=R(\rho)e^{im\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\tag{13}$$

则径向方程为

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\ \frac{d}{d\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}+(2E-\rho^2)\right]R(\rho)=0,\tag{14}$$

$\rho=0$，∞是方程的两个奇点。详细求解已于第二章附录1中给出。考虑到在$\rho\sim0$邻域的行为，物理上允许的解只能取$R(\rho)\sim\rho^{|m|}$；而在$\rho\to\infty$，$R(\rho)\sim e^{-\rho^2/2}$。令

$$R(\rho)=e^{-\frac{1}{2}\rho^2}\rho^{|m|}u(\rho),\tag{15}$$

$$\rho^2=\xi,$$

则$u(\xi)$满足合流超几何方程。它在$\rho\sim0$邻域的解析解可表成合流超几何函数$F(a,c,\rho^2)$。而为保证$\rho\to\infty$时波函数有界，$F(a,\ c,\ \rho^2)$必中断为一个多项式。这样，要求a为负整数，由此求出能量本征值

$$\begin{aligned}E&=(2n_\rho+|m|+1),\qquad(\text{单位}\hbar\omega)\ n_\rho,\ |m|=0,1,2,\cdots\\&=(n+1),\qquad n=2n_\rho+|m|=0,1,2,\cdots\end{aligned}\tag{16}$$

相应的本征函数表成

$$\psi_{n_\rho m}(\rho,\ \varphi)=e^{-\rho^2/2}\rho^{|m|}F(-n_\rho,|m|+1,\rho^2)e^{im\varphi},$$

添上自然单位，

$$\psi_{n_\rho m}=e^{-\alpha^2\rho^2/2}\rho^{|m|}F(-n_\rho,\ |m|+1,\ \alpha^2\rho^2)e^{im\varphi},\tag{17}$$

$$\alpha=\sqrt{\mu\omega/\hbar}$$

对于给定能级（即给定n），$|m|=n,\ n-2,\ \cdots,\ 1$或0（视n为奇或偶），由此得出能级简并度为

$$f_n=(n+1)\tag{18}$$

(3) 三维各向同性谐振子

采用球坐标系，

$$V(r)=\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2$$

由于能级有简并，通常选能量本征态同时也是守恒量完全集

(H, l^2, l_z)的共同本征态，即令

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi), \tag{19}$$

则径向方程（自然单位）表为

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left(2E - r^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0, \tag{20}$$

$$l = 0, 1, 2, \cdots$$

由于类似的理由，令

$$R(r) = r^l e^{-r^2/2}\,u(r), \tag{21}$$

$$\xi = r^2,$$

则$u(\xi)$满足合流超几何方程。由此求出能量本征值

$$E = (2n_r + l + 3/2),\ (\text{单位、}\hbar\omega),\ n_r = 0, 1, 2, \cdots$$

$$= (N + 3/2),\ N = 2n_r + l = 0, 1, 2, \cdots \tag{22}$$

相应的(H, l^2, l_z)的本征函数表为

$$\psi_{n_r lm}(r,\theta,\varphi) = r^l e^{-r^2/2}\,F(-n_r, l+3/2, r^2)\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{23}$$

$$= r^l e^{-\alpha^2 r^2/2}\,F(-n_r, l+3/2, \alpha^2 r^2)\,Y_{lm}(\theta,\varphi),\ (\text{添上自然单位})$$

$$\alpha = \sqrt{\mu\omega/\hbar}$$

对于给定能级（即给定N），$l = N$，$N-2, \cdots$，1或0（视N为奇或偶）。

由此可求出能级的简并度

$$f_N = \sum_l (2l+1) = \frac{1}{2}(N+1)(N+2) \tag{24}$$

7.4 库 仑 势

库仑势表为*

---

* 对于氢原子，自然单位就是原子单位，$\kappa = e^2$，（氢原子），$\kappa = Ze^2$（类氢离子），（高斯单位制）。若采用国际单位制，则把$e^2 \to \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$。

$$V(r) = -\frac{\kappa}{r} \tag{1}$$

由于能级有简并，取能量本征态同时也是守恒量轨道角动量（l^2 l_z）的本征态，即令

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{\chi(r)}{r}\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi), \tag{2}$$

则径向方程化为

$$\chi'' + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \tag{3}$$

取自然单位($\mu = \hbar = e = 1$)，则

$$\chi'' + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \tag{4}$$

下面分析束缚态($E<0$)能级。径向方程有两个奇点，$r=0$，∞。当 $r\to\infty$ 时，

$$\chi'' + 2E\chi = 0,$$

所以 $\chi \sim e^{\pm\sqrt{-2E}r}$，考虑到束缚态边条件，只能取

$$\chi(r) \sim e^{-\sqrt{-2E}r} = e^{-\beta r} \tag{5}$$

其中

$$\beta = \sqrt{-2E}, \quad (E<0) \tag{6}$$

当 $r\to 0$ 时，按第二章的分析，物理上能接受的 $\chi(r)$ 的渐近行为是

$$\chi(r) \sim r^{l+1} \tag{7}$$

因此，令

$$\chi(r) = r^{l+1}e^{-\beta r}u(r), \tag{8}$$

则

$$ru'' + [2(l+1) - 2\beta r]u' - 2[(l+1)\beta - 1]u = 0 \tag{9}$$

再令

$$2\beta r = \xi \tag{10}$$

则

$$\xi\frac{\mathrm{d}^2u}{\mathrm{d}\xi^2}+[2(l+1)-\xi]\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\xi}-\left[(l+1)-\frac{1}{\beta}\right]u=0, \tag{11}$$

这正是合流超几何方程(见第二章附录1)。它的在$\xi\sim 0$邻域解析的解可表成合流超几何函数$\mathrm{F}(a,c,\xi)$，其中$a=(l+1)-\frac{1}{\beta}$、$c=2(l+1)$。为使径向波函数满足束缚态边条件，要求$u=\mathrm{F}(a,c,\xi)$中断为一个多项式，所以要求

$$a=-n_r \quad (n_r=0,1,2,\cdots),$$

即

$$l+1-\frac{1}{\beta}=-n_r, \tag{12}$$

或

$$\beta=\frac{1}{n_r+l+1}, \quad (n_r=0,1,2,\cdots), \tag{13}$$

因此(见(6)式)

$$E=-\frac{1}{2}\beta^2=-\frac{1}{2n^2}, \quad n=n_r+l+1=1,2,3,\cdots, \tag{14}$$

添上自然单位，得

$$E=E_n=-\frac{1}{2n^2}\frac{\mu e^4}{\hbar^2}=-\frac{e^2}{2a}\frac{1}{n^2}, \quad (a=\hbar^2/\mu e^2), \tag{15}$$

这正是首先由Bohr给出的氢原子的能级公式。径向波函数表为(未归一化)

$$\begin{aligned}R_{nl}(r)&\sim r^l\mathrm{e}^{-\beta r}\mathrm{F}(-n_r,2(l+1),2\beta r)\\&=r^l\mathrm{e}^{-\frac{r}{n}}\mathrm{F}\left(-n+l+1,2(l+1),\frac{2r}{n}\right)\\&\sim r^l\mathrm{e}^{-\frac{r}{na}}\mathrm{F}\left(-n+l+1,2l+2,\frac{2r}{na}\right),\end{aligned}$$

(添上自然单位，a为Bohr半径)

对于类氢原子，

$$E = E_n = -\frac{1}{2n^2}\cdot\frac{\mu e^4 Z^2}{\hbar^2} = -\frac{Ze^2}{2a}\cdot\frac{1}{n^2}, \tag{16}$$

$$R_{nl}(r) \sim r^l e^{-\frac{Zr}{na}}\, \mathrm{F}\left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2Zr}{na}\right) \tag{17}$$

7.5 库仑场与谐振子场的关系

自然单位的另一个优点是不同势场中粒子的Schrödinger 方程之间的数学关系比较容易建立。因此借助于已解出的一种势场的各种结果（能量本征值，本征函数，等）可以容易地得出另一种势场中的相应的结果。下面先讨论如何从二维各向同性谐振子的能级和本征函数得出三维氢原子的能级和本征函数。然后讨论三维各向同性谐振子与氢原子的关系。

(1) 二维各向同性谐振子与三维氢原子的关系

氢原子的径向方程表为（见§7.4，(4)式）

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[2E + \frac{2}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0, \quad E < 0 \tag{1}$$

令

$$r = \frac{\lambda}{2}\rho^2, \quad \chi = \rho u, \ (\lambda，待定参数), \tag{2}$$

代入(1)式，得出 u 满足的微分方程，

$$\frac{d^2u}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{du}{d\rho} + \left[4\lambda + 2\lambda^2 E\rho^2 - \frac{(2l+1)^2}{\rho^2}\right]u = 0, \tag{3}$$

与二维各向同性谐振子的径向方程（见§7.3中(14)式）

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{dR}{d\rho} + \left[2\mathscr{E} - \rho^2 - \frac{m^2}{\rho^2}\right]R = 0 \tag{4}$$

相比，形式上相同，边条件也一样。两方程的参数之间对应关系为

$$|m| \sim (2l+1),\quad 2\mathscr{E} \sim 4\lambda,\quad -1 \sim 2\lambda^2 E \tag{5}$$

利用上式，可得

$$E = -\frac{1}{2\lambda^2} = -\frac{2}{\mathscr{E}^2}, \tag{6}$$

$\mathscr{E}$ 为二维各向同性谐振子的能量，

$\mathscr{E} = (2n_\rho + |m| + 1)$，（单位 $\hbar\omega$，见§7.3中(16)式）

把 $|m| \to (2l+1)$，$2n_\rho + |m| + 1 \to 2(n_r + l + 1)$，所以

$$E = -\frac{1}{2n^2},\quad n = (n_r + l + 1) = 1, 2, 3, \cdots, \tag{7}$$

添上氢原子的能量单位 $\left(\frac{\mu e^4}{\hbar^2}\right)$，即得出Bohr的氢原子能级公式。

二维各向同性谐振子的径向波函数（见§7.3中(17)式）为

$$R(\rho) \sim \rho^{|m|} e^{-\rho^2/2} F(-n_\rho, |m|+1, \rho^2)$$

R 与氢原子径向波函数 R 的关系如下：利用(2)式，氢原子 $R = \frac{\chi}{r} \propto \frac{\rho u}{\rho^2} = \frac{u}{\rho}$，$u$ 与二维谐振子的 R 对应（见(3)式与(4)式），所以氢原子的径向波函数为

$$R(\rho) \sim \rho^{|m|-1} e^{-\rho^2/2} F(-n_r, |m|+1, \rho^2) \tag{8}$$

利用(5)，(6)，(7)式，$\lambda = \frac{\mathscr{E}}{2} = n$。由(2)式，$\rho = \sqrt{\frac{2}{\lambda} r} = \sqrt{\frac{2r}{n}}$，

并注意把 $|m| \to (2l+1)$，得出

$$R \sim r^l e^{-\frac{r}{n}} F\left(-n_r,\ 2l+2,\ \frac{2r}{n}\right), \tag{9}$$

添上氢原子的长度自然单位，得出

$$R(r) \sim r^l e^{-r/na} F\left(-n_r,\ 2l+2,\ \frac{2r}{na}\right), \tag{10}$$

与§7.4，(17)式相同。

(2) 三维各向同性谐振子与氢原子的关系

三维各向同性谐振子的径向方程为(§7.3中(20)式，$R(r)=\chi(r)/r$)

$$\chi''+\left[2\mathscr{E}-r^2-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi=0, \tag{11}$$

令

$$r^2=2\lambda\rho \tag{12}$$

得

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+\frac{1}{2\rho}\frac{d\chi}{d\rho}+\left[\frac{\lambda\mathscr{E}}{\rho}-\lambda^2-\frac{l(l+1)}{4\rho^2}\right]\chi=0 \tag{13}$$

为便于与库仑场径向方程(1)式比较，设法消去(13)式中的一阶微商项。令

$$\chi=\rho^{-1/4}u, \tag{14}$$

得

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\left[\frac{\lambda\mathscr{E}}{\rho}-\lambda^2-\left(\frac{l(l+1)}{4}-\frac{3}{16}\right)\frac{1}{\rho^2}\right]u=0 \tag{15}$$

令

$$\frac{l(l+1)}{4}-\frac{3}{16}=l'(l'+1),$$

解之，得

$$l'=\frac{l}{2}-\frac{1}{4} \tag{16}$$

(15)式化为

$$\frac{d^2u}{d\rho^2}+\left[\frac{\lambda\mathscr{E}}{\rho}-\lambda^2-\frac{l'(l'+1)}{\rho^2}\right]u=0 \tag{17}$$

与方程(1)比较，参数之间对应关系如下：

$$\lambda\mathscr{E}\sim 2,\quad -\lambda^2\sim 2E,\quad l'\sim l \tag{18}$$

由此可得

$$\mathscr{E}=\frac{2}{\lambda}=\frac{2}{\sqrt{-2E}},\ (E<0,\ \mathscr{E}>0) \tag{19}$$

利用$E=-\frac{1}{2n^2}$，得

$$\mathscr{E}=2n, \tag{20}$$

其中 $n=(n_r+l+1)\longrightarrow n_r+l'+1=n_r+\frac{l}{2}+\frac{3}{4}$，由此得出三维各向同性谐振子的能量

$$\mathscr{E}=\left(2n_r+l+\frac{3}{2}\right),\ (\text{自然单位},\ \hbar\omega) \tag{21}$$

类似也可以找出波函数之间关系。

7.6 三维和二维中心力场的关系

(1) 三维中心力场

Schrödinger方程的解通常取为 $(H, \boldsymbol{l}^2, l_z)$ 的共同本征态，即

$$\begin{aligned}\psi(r,\theta,\varphi)&=R(r)\,Y_{lm}(\theta,\varphi),\\ l&=0,1,2,\cdots,\\ m&=l,l-1,\cdots,-l+1,-l\end{aligned} \tag{1}$$

$R(r)$满足径向方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]+V(r)\right\}R=ER \tag{2}$$

对应于束缚态能级E_{nl}的解记为$R_{nl}(r)$，它们满足正交归一条件

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r)R_{n'l}(r)\ r^2dr=\delta_{nn'} \tag{3}$$

若令

$$R(r)=\chi(r)/r,$$

则

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)\right\}\chi=E\chi, \tag{4}$$

而

$$\int_0^\infty \chi_{nl}^*(r)\,\chi_{n'l}(r)\,dr=\delta_{nn'} \tag{5}$$

(2) 二维中心力场

Schrödinger方程的解取为(H, l_z)的共同本征态，即

$$\psi(\rho,\varphi)=R(\rho)e^{im\varphi},\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{6}$$

$R(r)$满足径向方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\left(\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)-\frac{m^2}{\rho^2}\right]+V(\rho)\right\}R=ER \tag{7}$$

能量本征值依赖于$|m|$。对应于能级$E_{n|m|}$的解记为$R_{n|m|}$，满足正交归一条件

$$\int_0^\infty R_{n|m|}^*(\rho)R_{n'|m|}(\rho)\,\rho\,d\rho=\delta_{nn'} \tag{8}$$

令

$$R(\rho)=\chi(\rho)/\sqrt{\rho}, \tag{9}$$

则

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{d\rho^2}+\frac{1}{4\rho^2}-\frac{m^2}{\rho^2}\right)+V(\rho)\right]\chi=E\chi$$

可改写成

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{(m-1/2)(m+1/2)}{\rho^2}\right]+V(\rho)\right\}\chi=E\chi, \tag{10}$$

而(8)式化为

$$\int_0^\infty \chi^*_{n|m|}(\rho)\chi_{n'|m|}(\rho)\,\mathrm{d}\rho = \delta_{nn'} \tag{11}$$

比较方程(9)与(10)，参数对应关系为

$$l(l+1) \longleftrightarrow \left(m-\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{1}{2}\right)，即 \ l \longleftrightarrow |m|-\frac{1}{2} \tag{12}$$

例1 三维各向同性谐振子，

$$E=(2n_r+l+3/2), \tag{13}$$

把 $l \to |m|-\frac{1}{2}$，$2n_r+l+3/2 \longrightarrow 2n_\rho+|m|+1$，即得出二维各向同性谐振子的能量为

$$E=(2n_\rho+|m|+1), \quad n_\rho, \ |m|=0,1,2,\cdots \tag{14}$$

例2 三维库仑场中粒子能级

$$E_n=-\frac{1}{2n^2}, \quad n=n_r+l+1, \tag{15}$$

把 $l \to |m|-1/2$，得出二维库仑场中粒子能级

$$E_{n_2}=-\frac{1}{2n_2}=-\frac{1}{2(L+1/2)^2}, \tag{16}$$

$$L=n_\rho+|m|=0,1,2,\cdots, \quad n_2=(L+1/2)=\frac{1}{2},\frac{3}{2},\frac{5}{2},\cdots$$

矩阵元公式也可类似写出如下：

三维库仑场	二维库仑场
$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle=\frac{Z}{n^2a}$，	$\left\langle\frac{1}{\rho}\right\rangle=\frac{Z}{n_2^2a}$，
$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle=\frac{Z^2}{n^3\left(l+\frac{1}{2}\right)a^2}$，	$\left\langle\frac{1}{\rho^2}\right\rangle=\frac{Z^2}{n_2^3\lvert m\rvert a^2}$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 l \left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1) a^3},$$

其中，$a = \hbar^2/\mu e^2$（Bohr 半径），

$n = 1, 2, 3, \cdots,$

$l = 0, 1, \cdots, n-1;$

$$\left\langle \frac{1}{\rho^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{n_2^3 |m| \left(m-\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{1}{2}\right) a^3}$$

$n_2 = 1/2, 3/2, 5/2, \cdots,$

$|m| = 0, 1, \cdots, n_2 - \frac{1}{2}$。

第八章 氢原子的动力学对称性

8.1 氢原子的经典力学描述

经典力学中，在任何一个中心力场$V(r)$中运动的粒子，除能量之外，轨道角动量$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$也是守恒量，即

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t}\times\boldsymbol{p}=\boldsymbol{r}\times\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}=-\boldsymbol{r}\times\nabla V(r)=0, \quad (1)$$

其物理意义很清楚，因作用力指向力心，粒子所受力矩为0，因而角动量守恒。由于

$$\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{p}=\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{r}=0, \quad (2)$$

经典粒子运动是一个平面运动，平面法线方向即$\boldsymbol{l}$的方向，这些特点是体系的转动不变性（或SO_3对称性）的表现。但在一般的中心力场中，并不能保证粒子轨道构成一条闭合曲线。

对于类氢原子，电子在一种特殊的中心力场，即原子核的库仑势中运动，

$$V(r)=-\frac{\kappa}{r},\ (\kappa=Ze^2)。 \quad (3)$$

按经典力学分析，当粒子能量$E<0$时，它将做椭圆运动（封闭轨道上的周期运动）。设椭圆半长轴和半短轴的长度分别为a和b（图8-1），偏心率$e=c/a=\sqrt{a^2-b^2}/a$，则粒子能量

$$E=-\frac{\kappa}{2a} \quad (4)$$

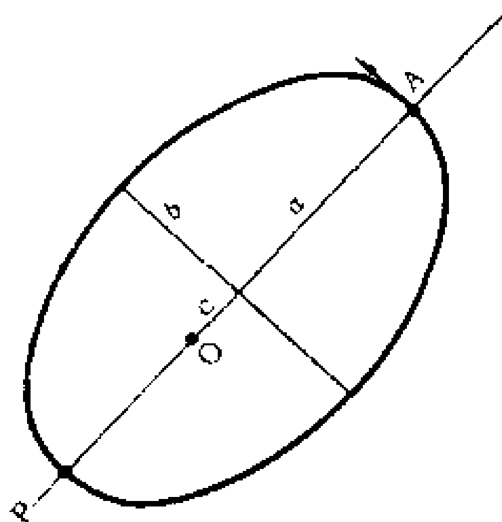


图 8-1 O为心力（椭圆焦点之一），A为近日点（apehelion），P为近日点（perihelion），C为焦距

只依赖于长轴长度．而角动量

$$l^2=\mu\kappa a(1-e^2)$$
$$=-2\mu Eb^2 \qquad (5)$$

（μ 为约化质量）与半长轴长度 a 和偏心率 e 均有关。能量相同，但角动量不同的粒子轨道的偏心率不同，角动量愈大者，偏心率愈小，圆轨道（$e=0$）的角动量最大。根据能量和角动量的大小，就可确定椭圆轨道的形状。设轨道运动周期为 T，频率为 ν，则

$$T^2=4\pi^2\mu a^3/\kappa \qquad (6)$$

和

$$\nu=\frac{1}{T}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}a^{-3/2}$$
$$=\frac{\sqrt{2/\mu}}{\pi\kappa}|E|^{3/2} \qquad (7)$$

都只依赖于能量（或半长轴 a）。所有这些都表明库仑场是一个特殊的中心力场。人们发现．除了能量与轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 之外，还有另外的守恒量，即 Runge-Lenz 矢量*，

$$\boldsymbol{R}=\frac{1}{\mu\kappa}\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\boldsymbol{e}_r,\quad(\boldsymbol{e}_r=\boldsymbol{r}/r) \qquad (8)$$

可以证明*

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{R}=0, \qquad (9)$$

---

* 由 $\boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{p}$ 构成的矢量，除 $\boldsymbol{l}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 外，还有

$$\boldsymbol{M}=\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{r},\quad \boldsymbol{N}=\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p} \qquad (a)$$

利用(1)式，可得

$$\mu\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{M}=\mu\,\boldsymbol{l}\times\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{r}-\boldsymbol{N},$$ （转下页脚注）

此外，

$$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{l}=0\text{，}\tag{10}$$

可见$\boldsymbol{R}$是在轨道平面内的一个守恒量。在近（远）日点处，$\boldsymbol{R}$的方向显然就是$\boldsymbol{e}_r$方向。考虑到$\boldsymbol{R}$又是守恒量，所以$\boldsymbol{R}$方向即长轴方向，在运动中保持不变。还可以证明*

（接上页脚注）

而

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{N}=\boldsymbol{l}\times\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{p}=\boldsymbol{l}\times\left(-\frac{\boldsymbol{r}}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)=-\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{M},\tag{b}$$

但

$$\boldsymbol{M}=(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\times\boldsymbol{r}=r^2\boldsymbol{p}-(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r},$$

而

$$\mu r\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_r=\mu r\left(\frac{1}{r}\dot{\boldsymbol{r}}-\frac{\dot{r}}{r^2}\boldsymbol{r}\right),$$

$$=\boldsymbol{p}-\frac{1}{r^2}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r},\ (\text{利用}r\dot{r}=\boldsymbol{r}\cdot\dot{\boldsymbol{r}}),$$

所以

$$\boldsymbol{M}=\mu r^3\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_r,\tag{c}$$

代入(b)式，

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{N}}{\mathrm{d}t}+\mu r^2\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{e}_r=0\tag{d}$$

对于万有引力或库仑势(3)，则有

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\boldsymbol{N}+\mu\kappa\boldsymbol{e}_r)=0$$

令

$$\boldsymbol{R}=-\frac{1}{\mu\kappa}(\boldsymbol{N}+\mu\kappa\boldsymbol{e}_r)=\frac{1}{\mu\kappa}\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\boldsymbol{e}_r$$

则

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{R}=0\text{，即}\boldsymbol{R}\text{为守恒量}$$

---

* $R^2=\left(\frac{1}{\mu\kappa}\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\boldsymbol{e}_r\right)^2=\frac{1}{\mu^2\kappa^2}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})-\frac{2}{\mu\kappa}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})\cdot\boldsymbol{e}_r+1$

$$=\frac{1}{\mu^2\kappa^2}p^2\boldsymbol{l}^2-\frac{2}{\mu\kappa}\ \frac{\boldsymbol{l}^2}{r}+1=\frac{2}{\mu\kappa^2}\left(\frac{p^2}{2\mu}-\frac{\kappa}{r}\right)\boldsymbol{l}^2+1$$

$$=\frac{2H}{\mu\kappa^2}\boldsymbol{l}^2+1$$

$$R^2 = \frac{2H}{\mu\kappa^2} l^2 + 1,\tag{11}$$

其中

$$H = p^2/2\mu - \kappa/r,\tag{12}$$

是体系的哈密顿量。所以$\boldsymbol{R}$的大小也是运动常数，与能量和角动量平方之积有关。按照(4)，(5)，(11)式可得

$$R^2 = e^2\tag{13}$$

所以$\boldsymbol{R}$的大小，即椭圆的偏心率，方向即长轴方向。对于圆轨道，$R = 0$。

8.2 二维氢原子的SO_3动力学对称性

在质心系中，二维类氢原子的哈密顿量表为

$$H = \boldsymbol{p}^2/2\mu - \kappa/\rho,\tag{1}$$

其中μ为约化质量，$\kappa = Ze^2$，$\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$，$\boldsymbol{p} = p_x\boldsymbol{i} + p_y\boldsymbol{j}$ 与三维氢原子类似，可定义二维 Runge-Lenz 矢量

$$\boldsymbol{a} = \frac{1}{2\mu\kappa}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l} - \boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}) - \boldsymbol{e}_\rho,\tag{2}$$

其中$\boldsymbol{e}_\rho = (x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j})/\rho$是径向单位矢量，$\boldsymbol{l} = (xp_y - yp_x)\boldsymbol{k} = l_z\boldsymbol{k}$是轨道角动量。(2) 式右边圆括号内第二项是为保证$\boldsymbol{a}$为厄密算子而引进的。利用$\boldsymbol{r}$、$\boldsymbol{p}$各分量的对易式，不难写出

$$\begin{aligned} a_x &= \frac{1}{\mu\kappa} l_z p_y + \frac{i\hbar}{2\mu\kappa} p_x - \frac{x}{\rho}, \\ a_y &= \frac{-1}{\mu\kappa} l_z p_x + \frac{i\hbar}{2\mu\kappa} p_y - \frac{y}{\rho} \end{aligned}\tag{3}$$

当$\hbar \to 0$时，(3)式右边第二项消失，$\boldsymbol{a}$将回到经典 Runge-Lenz 矢量。容易证明

$$[H,\ l_z]=0,\ [H,\ \boldsymbol{a}]=0, \tag{4}$$

即除了$\boldsymbol{l}=l_z\boldsymbol{k}$之外，$\boldsymbol{a}$也是守恒量，处于$xy$平面内($\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{a}=0$)。

经过仔细计算，可以证明

$$[l_z,\ a_x]=\mathrm{i}\hbar a_y,$$

$$[l_z,\ a_y]=-\mathrm{i}\hbar a_x, \tag{5}$$

$$[a_x,\ a_y]=\left(-\frac{2H}{\mu\kappa^2}\right)\mathrm{i}\hbar l_z$$

可以看出，三个算子a_x，a_y，l_z彼此的对易式中出现了另外的算子H，所以是不封闭的。但如局限于二维氢原子的具有一定能量本征值E($E<0$)的子空间来讨论问题，则三个算子构成封闭的李代数。此时，令

$$A_x=\sqrt{-\frac{\mu\kappa^2}{2E}}a_x,\ A_y=\sqrt{-\frac{\mu\kappa^2}{2E}}a_y,\ A_z=l_z, \tag{6}$$

则

$$[A_\alpha,\ A_\beta]=\mathrm{i}\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}A_\gamma,\ (\alpha,\ \beta,\ \gamma=x,y,z), \tag{7}$$

即大家熟知的角动量的三个分量的对易式。所以二维氢原子具有SO_3动力学对称性。

还可以证明，

$$a_x^2+a_y^2=\frac{2H}{\mu\kappa^2}(l_z^2+\hbar^2/4)+1 \tag{8}$$

由(6)，(8)式可得

$$\boldsymbol{A}^2=A_x^2+A_y^2+A_z^2=-\frac{\hbar^2}{4}-\frac{\mu\kappa^2}{2E} \tag{9}$$

大家熟知，按角动量代数，算子$\boldsymbol{A}^2$本征值可表为$L(L+1)\hbar^2$，$L=0,1,2,\cdots$(注意，因$A_z=l_z$为轨道角动量，L只能取非负整数)。由此可得

$$\mu\kappa^2/2E = -(L+1/2)^2\hbar^2 \tag{10}$$

即二维氢原子的束缚态能量为

$$E = E_L = -\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2}\frac{1}{(L+1/2)^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n_2^2}, \tag{11}$$

$$n_2 = (L+1/2) = 1/2,\ 3/2,\ 5/2,\ \cdots$$

这与微分方程解法得出结果相同(见附录 2)。与著名的三维氢原子能级的Bohr公式

$$E = E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2},\quad n = 1,2,3,\cdots \tag{12}$$

相比，差别在于整数量子数n换成了半奇数量子数n_2。在大量子数极限下($n \gg 1$，n_2或$L \gg 1$)，两式趋于相同。在经典力学中，无论是三维或二维氢原子，都是平面运动，对于束缚态($E < 0$)，又都是椭圆轨道。所以上述特点符合对应原理。

上述二维氢原子能级公式还可如下导出。令

$$a_\pm = a_x \pm \mathrm{i} a_y, \tag{13}$$

可以证明，

$$[l_z,\ a_\pm] = \pm\hbar a_\pm, \tag{14}$$

$$a_-\ a_+ = \frac{H}{2\mu\kappa^2}(2l_z+\hbar)^2 + 1, \tag{15}$$

可见a_+，a_-相当于l_z本征值的升，降算子。设守恒量完全集(H，l_z)的共同本征态记为$|Em\rangle$，即

$$\begin{aligned} H\,|Em\rangle &= E\,|Em\rangle, \\ l_z\,|Em\rangle &= m\hbar\,|Em\rangle \end{aligned} \tag{16}$$

利用(4)式，(15)式，易于看出，

$$\begin{aligned} Ha_\pm\,|Em\rangle &= Ea_\pm\,|Em\rangle, \\ l_z a_\pm\,|Em\rangle &= (m\pm 1)\hbar a_\pm\,|Em\rangle, \end{aligned} \tag{17}$$

即$a_\pm\,|Em\rangle$仍为(H，l_z)的本征态，相应的能量本征值不变，但l_z本征值增减$\hbar$。当能量本征值E给定时，角动量不能无限增大

(否则离心势趋于∞，与E有限是矛盾的)。设l_z本征值的上界为L(L必为非负整数)，则

$$a_+|EL\rangle = 0 \tag{18}$$

(15)式对$|EL\rangle$运算，得

$$\frac{E}{2\mu\kappa^2}(2L+1)^2\hbar^2+1=0, \quad L=0,1,2,\cdots, \tag{19}$$

由此即得出能量本征值(11)式。

由上述推导还可看出，对给定能级E_L，l_z可以取$(2L+1)$个本征值，所以能级简并度为$f_L=(2L+1)$。这些简并态可表为(未归一化)

$$(a_-)^k|EL\rangle, \quad k=0,1,\cdots, 2L。 \tag{20}$$

在二维空间反射P：($x\to -x$，$y\to -y$)下，

$$P\boldsymbol{a}P^{-1}=-\boldsymbol{a}, \quad Pl_zP^{-1}=l_z, \tag{21}$$

即$\boldsymbol{a}$为极矢量，l_z为轴矢量。由此可以理解，属于能级E_L的诸简并态中，为什么有一部分是偶宇称态，而另一部分为奇宇称态(视$(L-k)$为偶、奇而定)。

练习：证明归一化的本征态$|Em\rangle$之间有下列递推关系

$$a_\pm|Em\rangle=\frac{1}{(L+1/2)}\sqrt{(L\pm m+1)(L\mp m)}|Em\pm1\rangle \tag{22}$$

8.3 三维氢原子的SO_4动力学对称性[1]

对于三维氢原子，当过渡到量子力学，Runge-Lenz矢量定义为下列厄密算子：

$$\boldsymbol{R}=\frac{1}{2\mu\kappa}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p})-\boldsymbol{e}_r \tag{1}$$

1) W. Pauli, *Zeit. Physik*, 36(1926), 336.

利用

$$\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}=2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p},$$

$\boldsymbol{R}$ 可改写为

$$\boldsymbol{R}=\frac{1}{\mu\kappa}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p})-\boldsymbol{e}_r \tag{2}$$

当 $\hbar\to0$ 时，$\boldsymbol{R}$ 将回到经典 Runge-Lenz 矢量。可以证明(附录 1)，

$$[\boldsymbol{l},\ H]=0,\ [\boldsymbol{R},\ H]=0, \tag{3}$$

即除了轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 之外，还有 $\boldsymbol{R}$ 也是守恒量。人们熟知，$\boldsymbol{l}$ 的三个分量满足下列对易关系式，

$$[l_\alpha,\ l_\beta]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}l_\gamma;\quad \alpha,\beta,\gamma=x,y,z, \tag{4}$$

即 l_x，l_y，l_z 构成三维转动群 SO_3 的闭封李代数。根据 $\boldsymbol{R}$ 的定义(2)式，可以证明(附录 1)

$$[l_\alpha,\ R_\beta]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}R_\gamma, \tag{5}$$

$$[R_\alpha,R_\beta]=-\frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu\kappa^2}H\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}l_\gamma, \tag{6}$$

可见 6 个算子 l_x，l_y,l_z,R_x,R_y R_z 彼此之间的对易式是不封闭的，因(6)式中出现了另外的算子 H。但如局限于 $E<0$ 的某一能级的诸简并态所张开的子空间，则 H 可以代之为常数 $E<0$。此时，令

$$\boldsymbol{A}=\sqrt{-\frac{\mu\kappa^2}{2E}}\boldsymbol{R},\ (E<0), \tag{7}$$

则(5)，(6)式改为

$$[l_\alpha,\ A_\beta]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}A_\gamma, \tag{8}$$

$$[A_\alpha,\ A_\beta]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}l_\gamma \tag{9}$$

从(4)，(8),(9)式看出，$\boldsymbol{l}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 的诸分量构成一个封闭的李代数。令

$$\begin{aligned}(l_x,\ l_y,\ l_z)&\equiv(L_{23},L_{31},L_{12})=-(L_{32},L_{13},L_{21}),\\(A_x,A_y,A_z)&\equiv(L_{14},L_{24},L_{34})=-(L_{41},L_{42},L_{43}),\end{aligned} \tag{10}$$

则(4)，(8)，(9)诸式可概括为($\hbar=1$)

$$[L_{ij},\ L_{kl}]=\mathrm{i}(\delta_{jk}L_{il}+\delta_{il}L_{kj}) \tag{11}$$

这6个反对称张量算子$L_{ij}=-L_{ji}(i,\ j=1,2,3,4)$正好构成$SO_4$群的李代数。即三维氢原子具有动力学对称性$SO_4$。

还可以证明(附录1)，

$$\boldsymbol{R}^2=\frac{2H}{\mu\kappa^2}(\boldsymbol{l}^2+\hbar^2)+1, \tag{12}$$

联合(7)式，得

$$\boldsymbol{A}^2=-(\boldsymbol{l}^2+\hbar^2)-\frac{\mu\kappa^2}{2E} \tag{13}$$

考虑到$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{l}=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{l}=0$，上式可改为

$$(\boldsymbol{A}+\boldsymbol{l})^2+\hbar^2=-\mu\kappa^2/2E, \tag{14}$$

令

$$\boldsymbol{I}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{l}+\boldsymbol{A}),\ \boldsymbol{K}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{l}-\boldsymbol{A}), \tag{15}$$

其逆表示式为

$$\boldsymbol{l}=\boldsymbol{I}+\boldsymbol{K},\ \boldsymbol{A}=\boldsymbol{I}-\boldsymbol{K} \tag{16}$$

容易证明，

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{I}^2=\boldsymbol{K}^2\\&[I_\alpha,\ K_\beta]=0\\&[I_\alpha,\ I_\beta]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}I_\gamma\\&[K_\alpha,K_\beta]=\mathrm{i}\hbar\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}K_\gamma\end{aligned} \tag{17}$$

即$\boldsymbol{I}$与$\boldsymbol{K}$对易，$\boldsymbol{I}$、$\boldsymbol{K}$的分量各自构成一个SO_3群的无穷小算子，$\boldsymbol{I}^2=\boldsymbol{K}^2$的本征值是人们熟知的，即

$$\begin{gathered}\boldsymbol{I}^2\to I(I+1)\hbar^2,\ \boldsymbol{K}^2\to K(K+1)\hbar^2,\\ I,\ K=\begin{cases}0,\ 1,\ 2,\ \cdots\\ 1/2,3/2,5/2,\cdots,\end{cases}\end{gathered} \tag{18}$$

因此

$$(A+l)^2 = 4I^2 \to 4I(I+1)\hbar^2,$$

代入(14)式，得

$$-\mu\kappa^2/2E = (2I+1)^2\hbar^2,$$

由此得出

$$E = -\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = (2I+1) = 1, 2, 3, \cdots, \qquad (19)$$

这就是著名的Bohr氢原子束缚态能级公式。

能级简并度可如下求出。按(16)式，l 可看成大小相等的两个角动量 $\boldsymbol{I}$ 和$\boldsymbol{K}$ 的相加，因此

$$\begin{aligned} l &= |I-K|, |I-K|+1, \cdots, (I+K) \\ &= 0, 1, 2, \cdots, 2I \\ &= 0, 1, 2, \cdots, (n-1) \end{aligned} \qquad (20)$$

所以能级E_n的简并度为

$$f_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \qquad (21)$$

由(20)式还可看出，属于同一能级E_n的诸简并态，可能是偶宇称态，也可能是奇宇称态。这与体系含有两类守恒量有密切关系，即$\boldsymbol{l}$ 为轴矢量（空间反射下不变），而$\boldsymbol{R}$ 为极矢量（空间反射下改变正负号）

按上两节分析，二维氢原子具有SO_3动力学对称性，而三维氢原子具有SO_4动力学对称性，可以推想，n维氢原子可能具有SO_{n+1}动力学对称性，事实上，n维氢原子具有几何对称性SO_n，其李代数包含$\frac{1}{2}n(n-1)$个成员，而n维空间Runge-Lenz矢量有n个独立分量，它们均为守恒量，因此n维氢原子具有$\frac{1}{2}n(n+1)$个守恒量，这正是SO_{n+1}李代数所包含的独立成员的数目。

众所周知，n维各向同性谐振子具有SU_n动力学对称性。将它与本章结果联系起来考虑是很有启发的。

附　录 I

在计算有关Runge-Lenz矢量的代数关系时，用到下列简单的对易关系式，它们很容易根据 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 各分量的基本对易式推出：

$$[\boldsymbol{r}, p^2] = 2i\hbar\boldsymbol{p}, \tag{1}$$

$$[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r},\ p^2] = 2i\hbar p^2, \tag{2}$$

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r} = 3i\hbar, \tag{3}$$

$$[\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}] = [\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}] = i\hbar\boldsymbol{r}, \tag{4}$$

$$[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p}] = [\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p},\ \boldsymbol{p}] = i\hbar\boldsymbol{p}, \tag{5}$$

$$[\boldsymbol{p},\ r^{-1}] = i\hbar\boldsymbol{r}/r^3,\ [\boldsymbol{p},\ r^{-3}] = 3i\hbar\boldsymbol{r}/r^5, \tag{6}$$

$$[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r},\ r^{-1}] = i\hbar/r, \tag{7}$$

$$[p^2,\ r^{-1}] = i\hbar[r^{-3}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}) + (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})r^{-3}], \tag{8}$$

$$[(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p},\ r^{-1}] = i\hbar[r^{-1}\boldsymbol{p} + (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}r^{-3}], \tag{9}$$

$$\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l} = p^2\boldsymbol{r} + i\hbar\boldsymbol{p} - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p} \tag{10}$$

在证明(8)，(9)式时，用到了(6)式。又例如证明(10)式：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l} &= \boldsymbol{p}\times(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}) = p_x\boldsymbol{r}p_x + p_y\boldsymbol{r}p_y + p_z\boldsymbol{r}p_z - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p} \\ &= p_x(p_x\boldsymbol{r} + i\hbar\boldsymbol{i}) + p_y(p_y\boldsymbol{r} + i\hbar\boldsymbol{j}) + \\ &\quad + p_z(p_z\boldsymbol{r} + i\hbar\boldsymbol{k}) - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p} \\ &= p^2\boldsymbol{r} + i\hbar\boldsymbol{p} - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}\end{aligned}$$

下面利用以上关系式证明几个公式。

(I) $\boxed{[\boldsymbol{R},\ H] = 0}$

证：利用(10)式，

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{\mu\kappa}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l} - i\hbar\boldsymbol{p}) - \boldsymbol{e}_r = \frac{1}{\mu\kappa}[p^2\boldsymbol{r} - (\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}] - \boldsymbol{r}/r,$$

所以

$$[\boldsymbol{R},\ r^{-1}]=\frac{1}{\mu\kappa}([p^2,\ r^{-1}]\boldsymbol{r}-[(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p},\ r^{-1}])$$

$$=\frac{\mathrm{i}\hbar}{\mu\kappa}(r^{-3}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r}-r^{-1}\boldsymbol{p})\quad(\text{利用(8)，(9)式})\quad(11)$$

另一方面，

$$[\boldsymbol{R},p^2]=\frac{1}{\mu\kappa}(p^2[\boldsymbol{r},p^2]-[(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}),\ p^2]\boldsymbol{p})-\left[\frac{\boldsymbol{r}}{r},p^2\right]$$

$$=-r^{-1}[\boldsymbol{r},\ p^2]-[r^{-1},\ \boldsymbol{p}^2]\boldsymbol{r}。(\text{利用(1),(2)式})$$

$$=-r^{-1}2\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p}+\mathrm{i}\hbar r^{-3}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r}+\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})r^{-3}\boldsymbol{r}$$

(利用(8)式，(1)式)

$$=\mathrm{i}\hbar(-2r^{-1}\boldsymbol{p}+r^{-3}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r}+(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}-3\mathrm{i}\hbar)r^{-3}\boldsymbol{r})$$

(利用(3)式)

$$=\mathrm{i}\hbar(-2r^{-1}\boldsymbol{p}+r^{-3}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}\cdot(r^{-3}\boldsymbol{p}+3\mathrm{i}\hbar r^{-5})\boldsymbol{r}$$

$$-3\mathrm{i}\hbar r^{-3}\boldsymbol{r})\quad(\text{利用(6)式})$$

$$=2\mathrm{i}\hbar(-r^{-1}\boldsymbol{p}+r^{-3}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{r})\quad(12)$$

联合(11)，(12)式，得

$$[\boldsymbol{R},\ H]=0$$

(2) $\boxed{\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{R}=-\frac{2\mathrm{i}\hbar}{\mu\kappa^2}H\boldsymbol{l}}$

证：$\mu^2\kappa^2\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{R}=(p^2\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}-\mu\kappa\boldsymbol{r}/r)\times(p^2\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}-\mu\kappa\boldsymbol{r}/r)$

$$=(p^2\boldsymbol{r}-(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{p}-\mu\kappa\boldsymbol{r}/r)\times(\boldsymbol{r}p^2-3\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})-\mu\kappa\boldsymbol{r}/r)\quad(\text{利用(1)，(5)式})$$

$$=-3\mathrm{i}\hbar p^2\boldsymbol{l}-p^2\boldsymbol{l}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})+(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{l}p^2-$$

$$-\mu\kappa(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{l}r^{-1}$$

$$+3\mathrm{i}\hbar\mu\kappa r^{-1}\boldsymbol{l}+\mu\kappa r^{-1}\boldsymbol{l}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})$$

$$=\{-3i\hbar p^2-[p^2,\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}]-\mu\kappa[\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r},r^{-1}]$$
$$+3i\hbar\mu\kappa r^{-1}\}\boldsymbol{l}\quad(\boldsymbol{l}\text{ 与标量对易})$$
$$=\{-3i\hbar p^2+2i\hbar p^2-i\hbar\mu\kappa r^{-1}+$$
$$+3i\hbar\mu\kappa r^{-1}\}\boldsymbol{l}\quad(\text{利用(2)，(7)式})$$
$$=-i\hbar(p^2-2\mu\kappa r^{-1})\boldsymbol{l}$$
$$=-2i\hbar\mu H\boldsymbol{l}$$

所以

$$\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{R}=-\frac{2i\hbar}{\mu\kappa^2}H\boldsymbol{l}$$

(3) $$\boxed{R^2=\frac{2H}{\mu\kappa^2}(\boldsymbol{l}^2+\hbar^2)+1}$$

证：利用

$$(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})=p^2\boldsymbol{l}^2-(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{l})^2=p^2\boldsymbol{l}^2,\tag{13}$$

$$(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})\cdot\boldsymbol{p}=(-\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}+2i\hbar\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{p}=2i\hbar p^2,\tag{14}$$

$$\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})=0,\tag{15}$$

$$(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})\cdot\boldsymbol{r}=(-\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}+2i\hbar\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}=-(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{r}$$
$$+2i\hbar\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}=\boldsymbol{l}^2+2i\hbar\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r},\tag{16}$$

$$\boldsymbol{r}\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l})=\boldsymbol{l}^2\tag{17}$$

得

$$\mu^2\kappa^2R^2=(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-i\hbar\boldsymbol{p}-\mu\kappa\boldsymbol{r}/r)\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}-i\hbar\boldsymbol{p}-\mu\kappa\boldsymbol{r}/r)$$
$$=p^2\boldsymbol{l}^2+2\hbar^2p^2-\mu\kappa(\boldsymbol{l}^2+2i\hbar\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})r^{-1}-\hbar^2p^2+$$
$$+i\hbar\mu\kappa(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})r^{-1}-\mu\kappa r^{-1}\boldsymbol{l}^2+i\hbar\mu\kappa r^{-1}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})+\mu^2\kappa^2$$
$$=p^2\boldsymbol{l}^2+\hbar^2p^2-2\mu\kappa\boldsymbol{l}^2r^{-1}-$$
$$-i\hbar\mu\kappa((\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})r^{-1}-r^{-1}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})+\mu^2\kappa^2$$
$$=p^2\boldsymbol{l}^2+\hbar^2p^2-2\mu\kappa\boldsymbol{l}^2r^{-1}-i\hbar\mu\kappa[(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})r^{-1}$$
$$-r^{-1}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})-3i\hbar r^{-1}]+\mu^2\kappa^2\quad(\text{利用(3)式})$$
$$=p^2\boldsymbol{l}^2+\hbar^2p^2-2\mu\kappa\boldsymbol{l}^2r^{-1}-2\hbar^2\mu\kappa r^{-1}+\mu^2\kappa^2$$

利用(7)式

$$=(p^2-2\mu\kappa r^{-1})\boldsymbol{l}^2+\hbar^2(p^2-2\mu\kappa r^{-1})+\mu^2\kappa^2$$
$$=2\mu H(\boldsymbol{l}^2+\hbar^2)+\mu^2\kappa^2$$

所以

$$R^2=\frac{2H}{\mu\kappa^2}(\boldsymbol{l}^2+\hbar^2)+1$$

此外，还有

$$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{R}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{\mu\kappa}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}), \tag{18}$$

$$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{R}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{\mu\kappa}(p^2+2\mu H), \tag{19}$$

$$\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{r}=\frac{1}{\mu\kappa}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})\boldsymbol{l},\quad \boldsymbol{r}\times\boldsymbol{R}=-\frac{1}{\mu\kappa}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p})\boldsymbol{l}, \tag{20}$$

$$\boldsymbol{R}\times\boldsymbol{p}=-\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{R}=\frac{1}{2\mu\kappa}(p^2+2\mu H)\boldsymbol{l} \tag{21}$$

附录2　二维氢原子的微分方程解法

二维氢原子的Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{\rho}\ \frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\ \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)-\frac{\kappa}{\rho}\right]\psi=E\psi \tag{1}$$

取ψ为$(H,\ l_z)$的共同本征态，即令

$$\psi(\rho,\ \varphi)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}R(\rho),\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{2}$$

则径向方程表为(取自然单位，$\mu=\hbar=\kappa=1$)

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{1}{\rho}\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}+\left(2E+\frac{2}{\rho}\right)\right]R(\rho)=0,\quad (E<0), \tag{3}$$

$\rho=0$，∞为方程的奇点。不难看出，$\rho\to\infty$时$R(\rho)$渐近解为$\mathrm{e}^{\pm\sqrt{-2E}\rho}$。考虑到无穷远处波函数的有界条件，只能取$R(\rho)\sim\mathrm{e}^{-\sqrt{-2E}\rho}$。令

$$R(\rho)=e^{-\sqrt{-2E}\rho}\,u(\rho),\tag{4}$$

则(3)式化

$$u''+\left(\frac{1}{\rho}-2\sqrt{-2E}\right)u'+\left[(2-\sqrt{-2E})\frac{1}{\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}\right]u=0\tag{5}$$

用级数解法求解，在 $0<\rho<\infty$ 区域作展开，

$$u(\rho)=\rho^S\sum_{k=0}^{\infty}a_k\rho^k,\ (a_0\neq 0),\tag{6}$$

代入(5)式，得

$$\sum_{k=0}^{\infty}\left\{[(S+k)^2-m^2]\rho^{S+k-2}+[-2\sqrt{-2E}(S+k)+\right.$$

$$\left.+(2-\sqrt{-2E})]\rho^{S+k-1}\right\}a_k=0\tag{7}$$

比较 ρ 的最低幂次项，得 $S^2-m^2=0$（指标方程）．解出两个根

$$S=\pm|m|\tag{8}$$

对应于 $S=+|m|$，由(7)式可求出

$$a_{k+1}=-\frac{2-\sqrt{-2E}(2|m|+2k+1)}{(k+1)(2|m|+k+1)}a_k,\quad k=0,1,2,\cdots\tag{9}$$

为保证 $R(\rho)$ 在 $\rho\to\infty$ 时有界，$u(\rho)$ 必须截断为一多项式，即当 $k=n_\rho$ $(n_\rho=0,1,2,\cdots)$ 时，

$$2-\sqrt{-2E}(2|m|+2n_\rho+1)=0.$$

由此得出

$$E=-\frac{1}{2\left(L+\frac{1}{2}\right)^2},\quad L=n_\rho+|m|=0,1,2,\cdots,\tag{10}$$

添上自然单位，即

$$E=E_L=-\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2(L+1/2)^2}.$$

与代数解法求出的结果完全相同。

对于 $S=-|m|$ 根，可求出

$$a_{k+1}=-\frac{2-\sqrt{-2E}(-2|m|+2k+1)}{(k+1)(-2|m|+k+1)}a_k \tag{11}$$

当 $k=2|m|-1$ 时，上式右边分母为 0 。为使展开系数不为∞,必要求 $a_{2|m|-1}=0$，因而

$$a_0=a_1=\cdots=a_{2|m|-1}=0, \tag{12}$$

这与假设 $a_0\neq 0$ 矛盾，这说明方程的另一个线性无关解不能这样求，需用另法求之。*按照微分方程理论，另一个线性无关解的形式可表为

$$u_2(\rho)=gu_1(\rho)\ln\rho+\rho^{-|m|}\sum_{k=0}^{\infty}a'_k\rho^k \tag{13}$$

式中 $u_1(\rho)$ 即 $S=|m|$ 根相应的解，$g\neq 0$ 为常数。(13)式解不满足平方可积条件，吴大猷先生根据此理由认为应予抛弃。但正如第二章中所做的分析，对 $m\neq 0$ 情况，(13)式解不满足波函数统计诠释的要求(在 $\rho\to 0$ 时)。而 $m=0$，当 $\rho\to 0$，(13)式解 $\sim\ln\rho$，它不是Schrödinger方程的解（如包括 $\rho=0$ 点的话）。所以(13)式解是物理上不能接受的。

若借助于合流超几何方程来求解，则更简单。令

$$u(\rho)=\rho^{|m|}\chi(\rho), \tag{14}$$

则方程(5)化为

$$\rho\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+(2|m|+1-2\beta\rho)\frac{d\chi}{d\rho}+[2-(2|m|+1)\beta]\chi=0, \tag{15}$$

---

* 如与吴大猷先生一书中那样论证，即认可(12)式成立，级数从 $a_{2|m|}$ 项开始不为零。在(11)式中，令 $k=2|m|+\nu$，$\nu=0,1,2,\cdots$，则

$$a_{2|m|+\nu+1}=-\frac{2-\sqrt{-2E}(2|m|+2\nu+1)}{(\nu+1)(2|m|+\nu+1)}a_{2|m|+\nu},\quad \nu=0,1,2,\cdots,$$

此式与(9)式实质上完全相同，而级数展开的不为零的首项 $\sim\rho^{-|m|+2|m|}=\rho^{|m|}$，因此得出的解与 $S=|m|$ 根相应的解 $u_1(\rho)$ 是同一个解。

其中

$$\beta=\sqrt{-2E}$$

再令

$$\xi=2\beta\rho, \tag{16}$$

则

$$\xi\frac{d^2\chi}{d\xi^2}+[2|m|+1-\xi]\frac{d\chi}{d\xi}-\left[|m|+\frac{1}{2}-\frac{1}{\beta}\right]\chi=0 \tag{17}$$

这正是合流超几何方程(见第二章，附录1，(20)式)，它在 $\xi\sim 0$ 邻域的解析解表为 $F(a,c,\xi)$，

$$c=2|m|+1,\quad a=|m|+\frac{1}{2}-\frac{1}{\beta} \tag{18}$$

同样，考虑到束缚态边条件，要求无穷级数中断为一个多项式，即

$$a=|m|+\frac{1}{2}-\frac{1}{\beta}=-n_\rho,\quad n_\rho=0,1,2,\cdots, \tag{19}$$

因此

$$\beta=\frac{1}{n_2},\qquad n_2=n_\rho+|m|+\frac{1}{2} \tag{20}$$

利用 $\beta=\sqrt{-2E}$，得

$$E=-\frac{1}{2n_2^2},\qquad n_2=\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{5}{2},\ \cdots, \tag{21}$$

与(10)式相同。波函数为

$$\chi\sim F(-n_\rho,\ 2|m|+1,\ 2\rho/n_2),$$

整个波函数为

$$\psi(\rho,\varphi)\sim e^{im\varphi}\rho^{|m|}e^{-\rho/n_2}F(-n_\rho,2|m|+1,2\rho/n_2), \tag{22}$$

$$m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots,$$

$$n_\rho=0,\ 1,\ 2,\ \cdots,$$

$$n_2=n_\rho+|m|+\frac{1}{2}=\frac{1}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{5}{2},\ \cdots$$

第九章　谐振子的动力学对称性代数解法及其广泛应用

在常见的教材中，量子力学体系的本征值问题，特别是能量本征值问题，习惯采用分析的方法，即在一定的边条件下求解微分方程来解决。这种方法有它的优点。从历史上来看，简单量子体系的能量本征值问题最早是用代数方法来求出的。近年来，在物理学各前沿领域中，使用代数方法（包括群及群表示论）来处理本征值问题愈来愈广泛，特别是在近似求解中。例如在简并态或近简并态的微扰论处理中，往往就是在体系的一个有限的组态空间中把哈密顿矩阵对角化，即归结为求解一个齐次的线性代数方程组。无论用微分方程解法，还是用代数解法，在能级有简并的情况下，体系的对称性（守恒量）的利用都特别重要。但在代数解法中，守恒量的利用表现格外明显和必不可少。这在第八章中利用库仑场的动力学对称性来求解氢原子的能量本征值问题里，已明显看出这一点。

本章将讨论谐振子能量本征值问题的代数解法及其广泛应用。§9.1给出一维谐振子能量本征值问题的代数解法，在极为广泛的许多问题中都要用到它，例如分子，晶格，或原子核表面的振动，相干态，场量子化等。§9.2讨论k维各向同性谐振子的动力学对称性（SU_k），着重讨论了三维和二维各向同性谐振子。§9.3给出角动量的Schwinger表象，即利用二维谐振子的产生和湮灭算子来表达角动量算子和角动量本征态，由此可以很方便地讨论角动量的各种代数性质。作为一个应用，导出了转动矩阵的公式。带电粒子在磁场中的能量本征值问题，可借助于谐振子的结果很简

便地解决，这将于§9.4中讨论。§9.5则讨论陀螺（轴对称和非轴对称）的能量本征值问题。

9.1 一维谐振子的代数解法

哈密顿量表为

$$H=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2 \tag{1}$$

采用自然单位（$\mu=\hbar=\omega=1$），则

$$H=\frac{p^2}{2}+\frac{x^2}{2}, \tag{2}$$

而基本对易关系式则表成

$$[x, p]=\mathrm{i}, \tag{3}$$

其中x，p要求为厄密算子。令

$$\begin{aligned} a&=\frac{1}{\sqrt{2}}(x+\mathrm{i}p), \\ a^+&=\frac{1}{\sqrt{2}}(x-\mathrm{i}p), \end{aligned} \tag{4}$$

其逆表示式为

$$x=\frac{1}{\sqrt{2}}(a^++a), \quad p=\frac{i}{\sqrt{2}}(a^+-a) \tag{5}$$

利用(3)，(4)式易于证明

$$[a, a^+]=1, \tag{6}$$

而H可以表成

$$H=\left(a^+a+\frac{1}{2}\right)=\left(N+\frac{1}{2}\right), \tag{7}$$

其中

$$N=a^+a \tag{8}$$

为厄密算符，可解释为声子数算子。只要求出N本征值，则H本征值可立刻得出。

N的本征值

首先，在任何态下，

$$\overline{N}=(\psi,\ a^{+}a\psi)=(a\psi,\ a\psi)\geqslant 0,\tag{9}$$

即N为正定厄密算子。设$|n\rangle$表示N的一个本征态，相应的本征值为n，

$$N|n\rangle=n|n\rangle,\ (n\text{为正实数})\tag{10}$$

利用代数关系

$$[N,\ a^{+}]=a^{+},\ [N,\ a]=-a,\tag{11}$$

$$[N,\ a]|n\rangle=-a|n\rangle,$$

但

$$[N,\ a]|n\rangle=Na|n\rangle-an|n\rangle=Na|n\rangle-na|n\rangle,$$

所以

$$Na|n\rangle=(n-1)a|n\rangle,\tag{12}$$

即$a|n\rangle$也为N的本征态，相应本征值为$(n-1)$，所以a可以理解为声子湮灭算子，(或称为降算子)。因此，从N的某个本征态$|n\rangle$出发，经过a逐次运算，可得出N的一系列本征态

$$|n\rangle,\ a|n\rangle,\ a^{2}|n\rangle,\ \cdots,$$

相应的本征值为

$$n,\ (n-1),\ (n-2),\ \cdots$$

考虑到N为正定厄密算子，所以它的一切本征值都不小于0。设它的最小的本征值所对应的本征态记为$|n_0\rangle$，则

$$a|n_0\rangle=0,\tag{13}$$

$$N|n_0\rangle=0,\tag{14}$$

因而$|n_0\rangle$表示声子真空态，也是N的本征态，对应的本征值为0，所以记$|n_0\rangle$为$|0\rangle$。与(12)式类似，可以证明，

$$Na^{+}|n\rangle=(n+1)a^{+}|n\rangle,\tag{15}$$

即$a^{+}|n\rangle$也是N本征态，对应于本征值$(n+1)$。联合(14)式，(15)式，可得出N的一系列本征态

$$|0\rangle,\quad a^+|0\rangle,\quad (a^+)^2|0\rangle,\quad \cdots,$$

相应的本征值为

$$0,\quad 1,\quad 2,\quad \cdots. \tag{16}$$

即

$$a^+|0\rangle \sim |1\rangle,\quad (a^+)^2|0\rangle \sim |2\rangle,\quad \cdots$$

用归纳法容易证明，取适当的相角后，正交归一化的本征态可表为

$$|n\rangle = \frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle, \tag{17}$$

满足正交归一条件

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$$

利用(17)式容易证明，

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle,$$
$$a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \tag{18}$$

概括起来说，我们已求得了N的一系列本征态$|n\rangle(n=0,1,2,\cdots)$，

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^+)^n|0\rangle,$$

而

$$N|n\rangle = n|n\rangle,$$

它们也是能量本征态

$$H|n\rangle = \left(n+\frac{1}{2}\right)|n\rangle, \tag{19}$$

即

$$E = E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right),$$

添上自然单位，则为

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots \tag{20}$$

利用(5)式与(18)式，容易求出x与p的矩阵元，若把相应的自

然单位添上去，则得

$$
\begin{aligned}
x_{mn} &= (\sqrt{n+1}\,\delta_{m\,n+1} + \sqrt{n}\,\delta_{m\,n-1})\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}, \\
p_{mn} &= \mathrm{i}(\sqrt{n+1}\,\delta_{m\,n+1} - \sqrt{n}\,\delta_{m\,n-1})\sqrt{\mu\hbar\omega/2}
\end{aligned}
\tag{21}
$$

练习　证明：在能量本征态 $|n\rangle$ 下，

$\bar{x}=0$，$\bar{p}=0$，

$\overline{x^2}=\overline{p^2}=\left(n+\frac{1}{2}\right)$，

$\Delta x=\sqrt{\overline{x^2}-\bar{x}^2}=\sqrt{n+\frac{1}{2}}$，$\Delta p=\sqrt{\overline{p^2}-\bar{p}^2}=\sqrt{n+\frac{1}{2}}$，

$\Delta x\cdot\Delta p=\left(n+\frac{1}{2}\right)$。

添上自然单位，得

$$
\Delta x\cdot\Delta p=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar, \tag{22}
$$

对于基态，

$$
\Delta x\cdot\Delta p=\hbar/2
$$

以下求能量本征态 $|n\rangle$ 在 x 表象中的表示式。

首先考虑基态 $|0\rangle$，满足

$$
a|0\rangle=0
$$

利用(4)式，即

$$
(x+\mathrm{i}p)|0\rangle=0 \tag{23}
$$

在 x 表象中，p 算子表成

$$
p=-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial x}，(\hbar=1) \tag{24}
$$

（注意：为保证算子 $p=-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial x}$ 的厄密性，要求波函数在 $|x|\to$

∞时趋于0）这样，在x表象中(23)式化为下列微分方程：

$$\left(x+\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)\psi_0(x)=0, \tag{25}$$

其中$\psi_0(x)=\langle x|0\rangle$，此方程的解为

$$\psi_0(x)=Ce^{-x^2/2}, \tag{26}$$

C为归一化常数。添上自然单位，可得归一化的基态波函数

$$\psi_0(x)=\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}e^{-\mu\omega x^2/2\hbar} \tag{27}$$

激发态的波函数可以表成

$$\psi_n(x)=\langle x|n\rangle=\frac{1}{\sqrt{n!}}\langle x|(a^+)^n|0\rangle,$$

利用(1)式，(添上自然单位)

$$a^+=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}x-\sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right),$$

得

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\frac{\hbar}{2\mu\omega}\right)^{\frac{n}{2}}\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{\mu\omega}{\hbar}x-\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^n e^{-\mu\omega x^2/2\hbar} \tag{28}$$

例 带电荷q的谐振子受到均匀外电场$\mathscr{E}$的作用，哈密顿量表成

$$H=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2x^2-q\mathscr{E}x \tag{29}$$

利用(5)式，(添上自然单位)，H可改写成

$$\begin{aligned}H&=\hbar\omega\left(a^+a+\frac{1}{2}\right)-q\mathscr{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(a^++a)\\&=\hbar\omega\left[a^+a+\frac{1}{2}-\alpha_0(a^++a)\right],\end{aligned} \tag{30}$$

其中

$$\alpha_0 \hbar\omega = q\mathscr{E}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}, \tag{31}$$

即

$$\alpha_0 = \frac{q\mathscr{E}}{\omega}\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}, \quad \alpha_0^2\hbar\omega = \frac{q^2\mathscr{E}^2}{2\mu\omega^2} \overset{?}{=} \frac{1}{2}\mu\omega^2 x_0^2,$$

其中

$$x_0 = \frac{q\mathscr{E}}{\mu\omega^2} \tag{32}$$

这样

$$H = \hbar\omega\left[(a^+ - \alpha_0)(a - \alpha_0) + \frac{1}{2}\right] - \frac{1}{2}\mu\omega^2 x_0^2$$

$$= \hbar\omega\left(b^+b + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}\mu\omega^2 x_0^2, \tag{33}$$

其中

$$b^+ = a^+ - \alpha_0, \quad b = a - \alpha_0,$$

与对易式(6)相似，可证

$$[b, b^+] = 1 \tag{34}$$

同样，可得H的本征值

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2}\mu\omega^2 x_0^2, \quad n = 0, 1, 2, \cdots \tag{35}$$

练习　设　$H = \frac{5}{3}a^+a + \frac{2}{3}(a^2 + a^{+2})$，$[a, a^+] = 1$，求$H$的本征值。

提示：做幺正变换

$b^+ = \lambda a^+ + \mu a$，（$\lambda$，$\mu$是实参数，待定），　　(36)

要求

$$[b, b^+] = 1,$$

并使H化为

$$H = Kb^+b + C,$$

K，C待定。

正定厄密算子 $N=a^+a$ 的本征值还可用下列方法求出。

首先证明：

$$e^{\lambda a^+a}ae^{-\lambda a^+a}=e^{-\lambda}a,\quad (\lambda\text{参数}) \tag{37}$$

上式左边记为 $f(\lambda)$，显然

$$f(0)=a$$

对参数 λ 微分，

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}f(\lambda)&=e^{\lambda a^+a}(a^+a^2-aa^+a)e^{-\lambda a^+a}\\&=e^{\lambda a^+a}(a^+a-aa^+)ae^{-\lambda a^+a}\\&=-e^{\lambda a^+a}ae^{-\lambda a^+a}=-f(\lambda),\end{aligned}$$

解出

$$f(\lambda)=f(0)e^{-\lambda}=ae^{-\lambda},$$

此即(37)式．其次求算子 $e^{-\lambda a^+a}$ 的迹．设正定厄密算子 a^+a 的本征值记为 $k_n(n=0,1,2,\cdots)$，它们为非负实数。令

$$T(\lambda)=\mathrm{Tr}\,e^{-\lambda a^+a}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-\lambda k_n}, \tag{38}$$

（以下为保证级数收敛，让参数 $\lambda>0$） 则

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}T(\lambda)&=\mathrm{Tr}(-a^+ae^{-\lambda a^+a})\\&=-e^{-\lambda}\,\mathrm{Tr}(a^+e^{-\lambda a^+a}a)\quad\text{（利用(37)式）}\\&=-e^{-\lambda}\,\mathrm{Tr}(aa^+e^{-\lambda a^+a})\\&=-e^{-\lambda}\,\mathrm{Tr}[(a^+a+1)e^{-\lambda a^+a}]\\&=e^{-\lambda}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}T(\lambda)-T(\lambda)\right)\end{aligned}$$

所以

$$(1-e^{-\lambda})\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}T(\lambda)=-e^{-\lambda}T(\lambda),\quad\text{或}\quad\frac{\mathrm{d}T(\lambda)}{T(\lambda)}=-\frac{e^{-\lambda}}{1-e^{-\lambda}}\mathrm{d}\lambda, \tag{39}$$

解出

$$\ln T(\lambda) = -\ln(1-e^{-\lambda}) + C',$$

或

$$T(\lambda) = \frac{C}{1-e^{-\lambda}}, \quad (C = e^{C'}，积分常数) \tag{40}$$

上式中让 $\lambda\to\infty$，得 $T(\infty)=C$，与(38)式比较，要求 N 最小本征值 k_0 必为 0．否则(38)式给出 $T(\infty)=0$．由此可得

$$T(\infty) = 1, \quad C = 1. \tag{41}$$

因此

$$T(\lambda) = \frac{1}{1-e^{-\lambda}} = 1 + e^{-\lambda} + e^{-2\lambda} + \cdots \tag{42}$$

与(38)式比较(从 $e^{-\lambda}$ 最低幂项逐项比较)，可知 $k_n = n$，即 N 本征值依次为

$$n = 0, 1, 2, \cdots, \tag{43}$$

与前面得出结果完全相同。

9.2 k 维各向同性谐振子的动力学对称性(SU_k)

(1) k 维各向同性谐振子

k 维各向同性谐振子的哈密顿量表为(取自然单位，$\mu=\omega=\hbar=1$)

$$H = \sum_{i=1}^{k} H_i = \sum_{i=1}^{k} \frac{1}{2}(x_i^2 + p_i^2) \tag{1}$$

用动力学变量(x_i, p_i)描述的谐振子的态空间记为 $\mathscr{E}_i$，基矢取为 H_i 本征态，记为$|n_i\rangle$，

$$H_i|n_i\rangle = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)|n_i\rangle \quad (单位\hbar\omega)$$

$$n_i = 0, 1, 2, \cdots \quad (i = 1, 2, \cdots, k) \tag{2}$$

由于 H 可分离变量，整个态空间是各子空间的直积 $\mathscr{E} = \mathscr{E}_1 \otimes \mathscr{E}_2$

$\mathscr{E}_2\otimes\cdots\otimes\mathscr{E}_k$，而基矢可表成

$$|n_1 n_2\cdots n_k\rangle = |n_1\rangle|n_2\rangle\cdots|n_k\rangle, \tag{3}$$

是H本征态，本征值为

$$\begin{aligned} E &= (n_1+n_2+\cdots+n_k+k/2), \quad (\text{单位 } \hbar\omega) \\ &= (N+k/2). \end{aligned} \tag{4}$$

其中

$$N = n_1+n_2+\cdots+n_k = 0, 1, 2, \cdots \tag{5}$$

给定能级E(即给定N)，$(n_1, n_2, \cdots, n_k)$的取法，即能级的简并度，为

$$f_N = \binom{N+k-1}{N} = \frac{(N+k-1)!}{N!(k-1)!} \tag{6}$$

利用正则对易式

$$[x_i, p_j] = \mathrm{i}\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \cdots, n. \tag{7}$$

哈密顿量(1)式可改写为

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{k}(x_j - \mathrm{i}p_j)(x_j + \mathrm{i}p_j) + k/2 \\ &= \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{k}|x_j - \mathrm{i}p_j|^2 + k/2 \end{aligned} \tag{8}$$

因此，除了一个常数加项$(k/2)$之外，H可以看成k维（复）空间一个矢量($(x_j - \mathrm{i}p_j)$，$j=1, 2, \cdots, k$）的模的平方。显然，在k维（复）空间幺正变换SU_k下，

$$\begin{aligned} (x_j' - \mathrm{i}p_j') &= U(x_j - \mathrm{i}p_j)U^{-1}, \\ U^{+} &= U^{-1}, \quad \det U = 1. \end{aligned} \tag{9}$$

H具有不变性，即

$$H' = UHU^{-1} = H, \quad \text{或} [U, H] = 0 \tag{10}$$

这种SU_k不变性即k维各向同性谐振子的动力学对称性，反映了哈密顿量(1)的特点。

与一维谐振子类似，令

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_j + \mathrm{i}\, p_j),\ a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_j - \mathrm{i}\, p_j), \tag{11}$$

其逆表示式为

$$x_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_j^+ + a_j),\quad p_j = \frac{\mathrm{i}}{\sqrt{2}}(a_j^+ - a_j) \tag{12}$$

容易证明:

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij},\quad [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0, \tag{13}$$

$$i, j = 1, 2, \cdots, k,$$

此即玻色子产生和湮灭算子的基本对易式。利用这些算子，H可表成

$$H = (N + k/2),\qquad N = \sum_{i=1}^{k} N_i = \sum_{i=1}^{k} a_i^+ a_i \tag{14}$$

由于N为正定厄密算子，其本征值为（见§9.1）

$$N = 0, 1, 2, \cdots,$$

而k维各向同性谐振子的能量本征值表为

$$E_N = (N + k/2), (\text{单位}\hbar\omega), N = 0, 1, 2, \cdots, \tag{15}$$

基态可表为

$$|0\rangle = |00\cdots 0\rangle,$$

满足

$$a_j|0\rangle = 0,\ j = 1, 2, \cdots, n, \tag{16}$$

而激发态可表成

$$|n_1 n_2 \cdots n_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1!\, n_2! \cdots n_k!}} a_1^{+n_1}\ a_2^{+n_2} \cdots a_k^{+n_k}|0\rangle \tag{17}$$

利用产生与湮灭算子可以组成k^2个下列形式的算子:

$$a_i^+ a_j,\qquad i, j = 1, 2, \cdots, k \tag{18}$$

显然，它们能保证玻色子数N不变，即它们都是体系的守恒量，

$$[a_i^+ a_j, N] = [a_i^+ a_j, H] = 0 \tag{19}$$

这k^2个算子构成U_k群的李代数。如把 $N=\sum_{j=1}^{k} a_j^{\dagger} a_j$ 除外，则其余(k^2-1)个线性独立的元素构成SU_k群的李代数。也可以把它们适当线性组合（要求为厄密算子），作为体系的守恒量。这种线性组合不是唯一的，具体问题中如何选取，要根据实际物理问题的侧重而定。

(2) 三维各向同性谐振子

三维各向同性谐振子势

$$V(r)=\frac{1}{2}Kr^2=\frac{1}{2}\mu\omega^2r^2,$$

$$\omega=\sqrt{K/\mu} \tag{20}$$

经典力学中，三维各向同性谐振子的轨道一般也是一个椭圆。设椭圆半长轴和半短轴分别记为a、b，容易证明*：

谐振子能量

$$E=\frac{1}{2}K(a^2+b^2), \tag{21}$$

角动量平方

$$l^2=\mu Ka^2b^2 \tag{22}$$

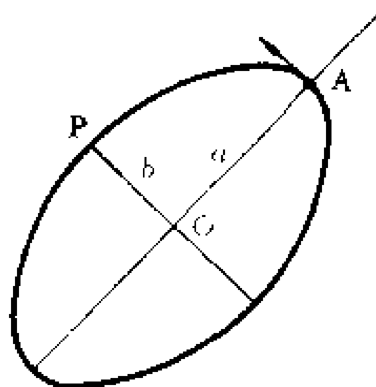


图 9-1 三维各向同性谐振子的椭圆轨道
A为远日点，P为近日点
a为半长轴，b为半短轴

与任何中心力场中的经典粒子相同，运动为平面运动，轨道角动

* 经典谐振子平面运动可分解成两个一维谐振子，一个能量为$\frac{1}{2}Ka^2$，另一个能量为$\frac{1}{2}Kb^2$。由于角动量为守恒量，可选在远日点A处来分析角动量的大小。设在A点振子速度为v_0，则$E=\frac{1}{2}Ka^2+\frac{1}{2}\mu v_0^2=\frac{1}{2}Ka^2+\frac{1}{2}Kb^2$，所以$\mu v_0^2=Kb^2$。角动量值为$\mu v_0 a$，所以$l^2=\mu^2v_0^2a^2=\mu Ka^2b^2$。

量为守恒量（反映中心力场的几何对称性）：

$$[\boldsymbol{l}, H]=0$$

根据 E 和 l^2 可以把轨道形状参数 a、b 确定下来，再根据 $\boldsymbol{l}$ 的方向，即可确定轨道平面的法线方向。但与库仑场有所不同，E 和 l^2 与 a、b 都有关（即 E 与偏心率也有关）。在库仑场情况，力心处于椭圆焦点之一，而不在椭圆中心，长轴与短轴所处地位是不同的，长轴方向是一个守恒量（即Range-Lenz矢量），短轴方向则非守恒量。对于三维谐振子，力心即椭圆中心，所以长轴与短轴所处地位是相当的，都是守恒量。因此，除 $\boldsymbol{l}$ 之外，可以期望存在一个四极张量，有 5 个独立分量（考虑到长轴方向与短轴垂直）。事实上可以证明，这个四极张量可以表成（为方便采用自然单位，即 $\mu=\omega=\hbar=1$，$\hbar=1$）

$$Q_{xy}=xy+p_xp_y,\ Q_{yz}=yz+p_yp_z,\ Q_{zx}=zx+p_zp_x,$$

$$Q_0=\frac{1}{2\sqrt{3}}[(x^2+y^2-2z^2)+(p_x^2+p_y^2-2p_z^2)], \qquad (23)$$

$$Q_2=\frac{1}{2}[(x^2-y^2)+(p_x^2-p_y^2)]$$

有时候为了便于讨论它们在转动下的性质，可以对它们适当线性组合，构成转动下的 2 阶球张量。在过渡到量子力学时，容易证明，这个张量算子与 H 对易*。

---

* 利用 $H=H_x+H_y+H_z$，以及 $Q_0=H_x+H_y-2H_z$，$Q_2=H_x-H_y$ 及 H_x，H_y，H_z 之间的可对易性，得

$$[Q_0,H]=[Q_2,H]=0$$

对于 Q_{xy}，

$$\begin{aligned}2[Q_{xy},H]&=[xy+p_xp_y,\ x^2+p_x^2+y^2+p_y^2]\\&=-[x,p_x^2]y-x[y,p_y^2]+p_x[p_y,y^2]+[p_x,x^2]p_y\\&=2i(p_xy+xp_y)-2i(p_xy+xp_y)\\&=0\end{aligned}$$

类似可证，

$$[Q_{yz},H]=[Q_{zx},H]=0$$

换成球张量时，$Q_0\sim q_{20}$，Q_2，$Q_{xy}\sim q_{2\pm2}$，Q_{yz}，$Q_{zx}\sim q_{2\pm1}$。

过渡到量子力学，采用直角坐标进行分离变量是极方便的
哈密顿量

$$H = H_x + H_y + H_z \tag{24}$$
$$= \frac{1}{2}(x^2 + p_x^2) + \frac{1}{2}(y^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}(z^2 + p_z^2)$$

利用一维谐振子的结果，易得

$$E = E_N = (N + 3/2),\ (\text{单位}\hbar\omega),$$
$$N = n_x + n_y + n_z, \tag{25}$$
$$n_x, n_y, n_z, N = 0, 1, 2, \cdots$$

由此易于求出能级简并度

$$f_N = \frac{1}{2}(N+1)(N+2) \tag{26}$$

诸简并态可以取为守恒量完全集(H_x，H_y，H_z）或(N_x，N_y，N_z)的共同本征态，记为 $|n_x n_y n_z\rangle$，

$$|n_x n_y n_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_x!\, n_y!\, n_z!}}\, a_x^{+n_x} a_y^{+n_y} a_z^{+n_z} |0\rangle \tag{27}$$

若采用球坐标系，求解径向方程（见第二章附录 2），也可求出

$$E = (2n_r + l + 3/2),\ (\text{单位}\hbar\omega)$$
$$= (N + 3/2), \tag{28}$$
$$N = 2n_r + l,\quad n_r, l, N = 0, 1, 2, \cdots$$

给定能级(N)，

$$l = N - 2n_r = N,\ N-2,\ N-4, \cdots,\ 1 \text{ 或 } 0$$
$$(N = \text{奇或偶}),$$

$$n_r = 0, 1, 2, \cdots,\ \frac{N-1}{2} \text{或} \frac{N}{2} \tag{29}$$

由此也可以求出能级简并度*

$$f_N = \sum_l (2l+1) = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$$

利用

$$x_j = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_j^+ + a_j),\ p_j = \frac{i}{2}(a_j^+ - a_j),\ (j = x, y, z, \text{或} 1, 2, 3) \tag{30}$$

角动量的三个分量可表成

$$\begin{aligned} l_x &= -i(a_y^+ a_z - a_z^+ a_y), \\ l_y &= -i(a_z^+ a_x - a_x^+ a_z), \\ l_z &= -i(a_x^+ a_y - a_y^+ a_x) \end{aligned} \tag{31}$$

为显示在转动下的变换性质，引进球张量算子是方便的。即令

$$a_{\pm 1}^+ = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}}(a_x^+ \pm i\, a_y^+),\quad a_0^+ = a_z^+ \tag{32}$$

容易证明

$$[a_r, a_s^+] = \delta_{rs},\ [a_r, a_s] = [a_r^+, a_s^+] = 0, \tag{33}$$
$$r, s = +1, 0, -1,$$

算子

$$N_r = a_r^+ a_r,\quad (r = +1, 0, -1) \tag{34}$$

的本征值为

---

* SU_3群的不可约表示$(\lambda\mu)$的维数：$f[(\lambda\mu)] = \frac{1}{2}(\lambda+1)(\mu+1)(\lambda+\mu+2)$，

这里$\lambda = f_1 - f_2$，$\mu = f_2 - f_3$，

$[f_1, f_2, f_3]$是相应的Young图：

对称表示$(\lambda\mu) = (N0)$的维数 $f[(N0)] = \frac{1}{2}(N+1)(N+2)$，与$E_N$能级简并度相同。即属于$E_N$的诸简并态荷载$SU_3$群的对称不可约表示$(N0)$。

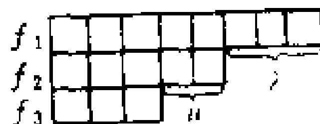


图 9-2

$$n_{+1}, n_0, n_{-1} = 0, 1, 2, \cdots$$

(N_{+1}, N_0, N_{-1})的共同本征态类似可记为

$$|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_{+1}!\,n_0!\,n_{-1}!}}(a_{+1}^+)^{n_{+1}}(a_0^+)^{n_0}(a_{-1}^+)^{n_{-1}}|0\rangle \tag{35}$$

利用这些算子，可将哈密顿量表成

$$H = (N + 3/2) = (N_{+1} + N_0 + N_{-1} + 3/2), \tag{36}$$

而角动量的 z 分量可表成

$$L_z = (xp_y - yp_x) = (N_{+1} - N_{-1}) \tag{37}$$

H、L_z都是守恒量，而 $|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle$ 也是它们的本征态，即

$$H|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle = (N + 3/2)|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle, \text{(单位}\hbar\omega\text{)},$$

$$N = n_{+1} + n_0 + n_{-1} = 0, 1, 2, \cdots, \tag{38}$$

$$L_z|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle = m|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle$$

$$= (n_{+1} - n_{-1})|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle, \text{(单位}\hbar\text{)}$$

$$m = (n_{+1} - n_{-1}), \tag{39}$$

但一般说来 $|n_{+1}n_0n_{-1}\rangle$ 不是守恒量$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$的本征态，而只是$L^2$若干个本征态的线性叠加。按（34）式与（35）式，在给定能级(N)下，m取值可以为从$-N$到N的一切整数值。每个m出现的次数还可能不止一次，设可以出现C_m次。(C_m只与$|m|$有关)。分析结果如下：

$\|m\|$	N	$N-1$	$N-2$	$\cdots$	$N-2s$	$N-(2s+1)$	$N-(2s+2)\cdots$
C_m	1	1	2	$\cdots$	$s+1$	$s+1$	$s+2$ $\cdots$

(40)

例如，$m = N$，只有一种可能，即$n_{+1} = N$，$n_0 = n_{-1} = 0$；

$m = N-1$，也只有一种可能，即$n_{+1} = N-1$，$n_0 = 1$，$n_{-1} = 0$；

$m = N-2$，则有两种可能，即$(n_{+1}, n_0, n_{-1}) = (N-2, 2, 0)$，$(N-1, 1, 1)$；其余类推。

这些m分别属于$l^2 = l(l+1)$($\hbar = 1$)的不同本征值，$l \geq |m|$（给定l，m可以取从$-l$到l一切整数值)。设在给定N下，l出现的

次数为d_l，则$C_m=\sum_{l\geqslant|m|} d_l$，由此可解出$d_l=C_l-C_{l+1}$。再利用(40)式的分析结果，可得出，给定$N$下，$l=N$，$N-2, N-4, \cdots$。

(3) 二维各向同性谐振子

哈密顿量

$$H=H_x+H_y=\frac{1}{2}(x^2+p_x^2)+\frac{1}{2}(y^2+p_y^2),\text{（自然单位）} \tag{41}$$

容易证明，除了

$$l_z=xp_y-yp_x$$

之外，还有下列守恒量，

$$Q_{xy}=xy+p_xp_y,$$

$$Q_1=\frac{1}{2}[(x^2-y^2)+(p_x^2-p_y^2)]=H_x-H_y \tag{42}$$

（此时三维情况下的Q_{xz}，Q_{yz}，l_x，l_y，消失，而$Q_0=\frac{1}{\sqrt{3}}H$不是新的守恒量）。它们的物理意义如下：由于它们是守恒量，不妨取在远日点的情况来讨论（图9-3）。

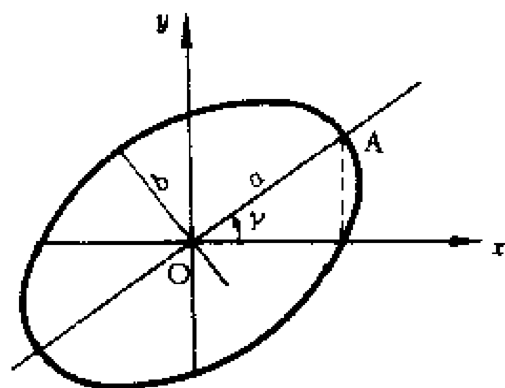


图 9-3

在远日点A处，

$x=a\cos\gamma, y=a\sin\gamma$，

$p_x=-b\sin\gamma, p_y=b\cos\gamma$，

（自然单位）

所以

$$Q_{xy}=\frac{1}{2}\sin 2\gamma\cdot(a^2-b^2),$$
$$Q_1=\frac{1}{2}\cos 2\gamma\cdot(a^2-b^2), \tag{43}$$

因而

$$\tan 2\gamma = Q_{xy}/Q_1,$$

$$Q_{xy}^2 + Q_1^2 = \frac{1}{4}(a^2 - b^2) \propto (\text{偏心率})^2 \tag{44}$$

即椭圆轨道在平面中指向（γ角）由守恒量Q_{xy}/Q_1决定，而偏心率则由$(Q_{xy}^2+Q_1^2)$决定。

过渡到量子力学，能量本征值为

$$E = (N+1),\ (\text{单位}\hbar\omega), \tag{45}$$

$$N = n_x + n_y, \qquad N,\ n_x,\ n_y = 0, 1, 2, \cdots,$$

简并度为

$$f_N = (N+1) \tag{46}$$

诸简并态可取为$(H_x,\ H_y)$或$(N_x,\ N_y)$的共同本征态，记为$|n_x n_y\rangle$，设基态记为$|00\rangle = |0\rangle$，则

$$|n_x n_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_x!\, n_y!}} a_x^{+n_x} a_y^{+n_y} |0\rangle \tag{47}$$

属于E_N能级的诸简并态列如下：

N	$\|n_x n_y\rangle$
0	$\|00\rangle$
1	$\|10\rangle,\ \|01\rangle$
2	$\|20\rangle,\ \|11\rangle,\ \|02\rangle$
⋮	⋮
N	$\|N0\rangle,\ \|N-1,1\rangle,\ \cdots,\ \|0N\rangle$

利用产生与湮灭算子，各守恒量表成

$$l_z = i\,(a_y^+ a_x - a_x^+ a_y),$$

$$Q_{xy} = (a_x^+ a_y + a_y^+ a_x), \tag{48}$$

$$Q_1 = (a_x^+ a_x - a_y^+ a_y),$$

$$H = (a_x^+ a_x + a_y^+ a_y + 1),$$

它们正好组成U_2群的李代数。如把H除外，则l_z，Q_{xy}，Q_1组成SU_2的李代数。

为展现二维各向同性谐振子的对称性，还可对基矢做下列幺正变换。为此令

$$a_{\pm}=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_x \mp \mathrm{i}\, a_y),\ a_{\pm}^{+}=\frac{1}{\sqrt{2}}(a_x^{+} \pm \mathrm{i}\, a_y^{+}), \tag{49}$$

它们满足

$$[a_r, a_s^{+}]=\delta_{rs},\ [a_r, a_s]=[a_r^{+}, a_s^{+}]=0, r, s=+,\ - \tag{50}$$

定义

$$N_r=a_r^{+}a_r,\ (r=+,-). \tag{51}$$

显然它们的本征值仍为

$$n_{+}, n_{-}=0,1,2,\cdots$$

利用这些算子，各守恒量可表成

$$\begin{aligned} &H=(N_{+}+N_{-}+1),\\ &l_z=N_{+}-N_{-},\\ &Q_{xy}=-\mathrm{i}\,(a_{+}^{+}a_{-}-a_{-}^{+}a_{+}),\\ &Q_1=(a_{+}^{+}a_{-}+a_{-}^{+}a_{+}) \end{aligned} \tag{52}$$

此时，可取(N_{+}, N_{-})共同本征态为$|n_{+}n_{-}\rangle$，

$$|n_{+}n_{-}\rangle=\frac{1}{\sqrt{n_{+}!\,n_{-}!}}(a_{+}^{+})^{n_{+}}(a_{-}^{+})^{n_{-}}|0\rangle, \tag{53}$$

不难看出，它们也是(H, l_z)共同本征态，

$$\begin{aligned} &H|n_{+}n_{-}\rangle=(n_{+}+n_{-}+1)|n_{+}n_{-}\rangle,\\ &l_z|n_{+}n_{-}\rangle=(n_{+}-n_{-})|n_{+}n_{-}\rangle, \end{aligned} \tag{54}$$

这就是二维各向同性谐振子的对称性的表现。

还可证明

$$\begin{aligned} &[l_z,\ a_{\pm}^{+}]=\pm a_{\pm}^{+},\ (\hbar=1),\\ &[l_z,\ a_{\pm}]=\mp a_{\pm}, \end{aligned} \tag{55}$$

即a_{+}^{+}与a_{-}是l_z的升算子，a_{+}与a_{-}^{+}则是l_z的降算子。

在带电粒子的量子场论中，可以把场看成二维各向同性谐振子场，N_+、N_-分别表示正、负电荷的粒子数，$a_+^{\dagger}$产生正电荷粒子，a_-消灭负电荷粒子，都使电荷增加1（自然单位）。而a_+消灭一个正电粒子、a^+产生一个负电粒子，都使电荷减少1 也可用二维各向同性谐振子场描述晶格振动，振动量子称为声子（phonon）$a_x^{\dagger}$, a_x, $a_y^{\dagger}$、a_y描述驻波（standing wave），$a_+^{\dagger}$, a_-、$a_-^{\dagger}$、a_+ 则描述沿相反方向运动的行波（propagating wave）。

9.3 角动量的Schwinger表象[1,2]

(1) 设有两类谐振子，相应的声子产生与湮灭算子分别用$a_1^{\dagger}$、a_1和$a_2^{\dagger}$, a_2表示。它们满足对易式

$$[a_i, a_j^{\dagger}] = \delta_{ij}, [a_i, a_j] = [a_i^{\dagger}, a_j^{\dagger}] = 0, \quad i, j = 1, 2 \tag{1}$$

算子

$$N_1 = a_1^{\dagger}a_1, N_2^{+} = a_2^{\dagger}a_2 \tag{2}$$

分别表示两类声子数目，其本征值分别记为n_1和n_2，

$$n_1, n_2 = 0, 1, 2, \cdots。 \tag{3}$$

具有n_1个第一类声子与n_2个第二类声子的归一化波函数可以表为

$$|n_1 n_2\rangle = \frac{(a_1^{\dagger})^{n_1}(a_2^{\dagger})^{n_2}}{\sqrt{n_1! n_2!}} |0\rangle \tag{4}$$

定义算子如下：

$$J_x = \frac{1}{2}(a_1^{\dagger}a_2 + a_2^{\dagger}a_1) = J_x^{+}, \tag{5}$$

$$J_y = \frac{1}{2i}(a_1^{\dagger}a_2 - a_2^{\dagger}a_1) = J_y^{+},$$

---

1) J. Schwinger, *On Angular Momentum*, AEC Report (NYO 3071), (1952).

2) J. Schwinger, *Quantum Theory of Angular Momentum*, Academic Press, N. Y. (ed. by L. Biedenharn, et al., 1965).

$$J_z = \frac{1}{2}(a_1^\dagger a_1 - a_2^\dagger a_2) = J_z^\dagger$$

利用(1)式不难证明J_x、J_y、J_z具有角动量三个分量的全部代数性质：

$$[J_\alpha, J_\beta] = i\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma, \quad (\hbar = 1) \tag{6}$$

还可以算出

$$\boldsymbol{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}+1\right), \tag{7}$$

其中

$$N = N_1 + N_2 = a_1^\dagger a_1 + a_2^\dagger a_2, \tag{8}$$

其本征值

$$n = n_1 + n_2 = 0, 1, 2, \cdots$$

因此$\boldsymbol{J}^2$的本征值可表为 $j(j+1)$， (9)

$$j = \begin{cases} 0, 1, 2, \cdots, \\ 1/2, 3/2, 5/2, \cdots \end{cases}$$

这样，我们就得出了角动量j只能取非负整数或半奇数的重要结论。

事实上，$|n_1 n_2\rangle$ 也是$(\boldsymbol{J}^2, J_z)$的共同本征态，

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J}^2 |n_1 n_2\rangle &= \frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}+1\right)|n_1 n_2\rangle, \\ J_z |n_1 n_2\rangle &= \frac{1}{2}(n_1 - n_2)\,|n_1 n_2\rangle \end{aligned} \tag{10}$$

因此，不妨把量子数(n_1, n_2)换成(j, m)，

$$j = \frac{1}{2}(n_1 + n_2), \quad m = \frac{1}{2}(n_1 - n_2), \tag{11}$$

其逆表示式为

$$n_1 = j + m, \quad n_2 = j - m$$

这样(4)式可改记为

$$|jm\rangle = \frac{(a_1^+)^{j+m}(a_2^+)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}|0\rangle \tag{12}$$

定义

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + \mathrm{i}J_y = a_1^+ a_2 \\ J_- &= J_x - \mathrm{i}J_y = a_2^+ a_1 = (J_+)^+ \end{aligned} \tag{13}$$

根据(1)式，用归纳法容易证明

$$a a^{+k} = a^{+k} a + k a^{+k-1} \tag{14}$$

由此不难得出

$$\begin{aligned} J_+|jm\rangle &= \frac{(a_1^+)^{j+m+1} a_2 (a_2^+)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}|0\rangle \\ &= \sqrt{(j+m+1)(j-m)}\frac{(a_1^+)^{j+m+1}(a_2^+)^{j-m-1}}{\sqrt{(j+m+1)!(j-m-1)!}}|0\rangle \\ &= \sqrt{(j+m+1)(j-m)}\,|jm+1\rangle, \end{aligned} \tag{15}$$

类似可求得

$$J_-|jm\rangle = \sqrt{(j-m+1)(j+m)}\,|jm-1\rangle$$

所以，算子$a_1^+(a_2)$使角动量z分量的本征值增加$\frac{1}{2}$，$a_2^+(a_1)$则使之减小$\frac{1}{2}$，而$J_+ = a_1^+ a_2$使m增加1，$J_- = a_2^+ a_1$使m减小1，但都不改变j(或n)的值，这是由于$[J_\pm, N] = 0$之故。

与$J_\pm$不同，定义

$$K_+ = a_1^+ a_2^+,\quad K_- = a_1 a_2 = (K_+)^+, \tag{16}$$

它们含有两个产生（湮灭）算子，因而$[K_\pm, N] \neq 0$，但$[K_\pm, J_z] = 0$，所以$K_\pm$的运算要改变n（j）的值，但m不变. 不难证明

$$\begin{aligned} K_+|jm\rangle &= \sqrt{(j+1+m)(j+1-m)}\,|j+1\,m\rangle, \\ K_-|jm\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m)}\,|j-1, m\rangle \end{aligned} \tag{17}$$

上述理论称为角动量的Schwinger表象. 这种做法的可能性

是基于SO_3群与SU_2群是局域(local)同构。我们知道U_2群的李代数（4个成员）可用$a_i^\dagger a_j$ $(i, j=1,2)$来表示。如把$N=a_1^\dagger a_1+a_2^\dagger a_2$除外，剩下三个独立的无穷小算子就构成$SU_2$的李代数。然后经适当线性组合，即可构成(5)式所示的J_x, J_y, J_z的表达式，它们也就是SO_3群的三个无穷小算子的一种表达式。

(2) 凡涉及角动量的运算，原则上均可采用Schwinger表象。下面举一个例子，即计算转动矩阵

$$D^j_{mm'}(\psi,\theta,\varphi)=e^{-im\psi}d^j_{mm'}(\theta)e^{-im'\varphi}, \tag{18}$$

其中 $$d^j_{mm'}(\theta)=\langle jm|e^{-i\theta J_y}|jm'\rangle \tag{19}$$

引进生成函数（generating function）

$$G(\lambda_1,\lambda_2)=\sum_{m'=-j}^{j}\frac{\lambda_1^{j+m'}\lambda_2^{j-m'}}{\sqrt{(j+m')!(j-m')!}}d^j_{mm'}(\theta). \tag{20}$$

利用(12)式，

$$G(\lambda_1,\lambda_2)=\langle jm|e^{-i\theta J_y}\sum_{m'}\frac{(\lambda_1a_1^\dagger)^{j+m'}(\lambda_2a_2^\dagger)^{j-m'}}{(j+m')!(j-m')!}|0\rangle$$

$$=\frac{1}{(2j)!}\langle jm|e^{-i\theta J_y}(\lambda_1a_1^\dagger+\lambda_2a_2^\dagger)^{2j}|0\rangle$$

（利用二项式定理）

$$=\frac{1}{(2j)!}\langle jm|[e^{-i\theta J_y}(\lambda_1a_1^\dagger+\lambda_2a_2^\dagger)e^{i\theta J_y}]^{2j}|0\rangle$$

（利用$e^{i\theta J_y}|0\rangle=|0\rangle$）

利用公式（见后面练习1）

$$e^{-i\theta J_y}a_1^\dagger e^{i\theta J_y}=a_1^\dagger\cos\frac{\theta}{2}+a_2^\dagger\sin\frac{\theta}{2}, \tag{21}$$

$$\hat{R}^{-1} a_2^{+} \hat{R} = -a_1^{+}\sin\frac{\theta}{2} + a_2^{+}\cos\frac{\theta}{2},$$

则

$$G(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{(2j)!}\langle jm \left| \left\{ \left(\lambda_1\cos\frac{\theta}{2} - \lambda_2\sin\frac{\theta}{2} \right) a_1^{+} \right.\right.$$

$$\left.\left. + \left(\lambda_1\sin\frac{\theta}{2} + \lambda_2\cos\frac{\theta}{2} \right) a_2^{+} \right\}^{2j} \right| 0 \rangle$$

$$= \sum_{m'} \langle jm \,|\, a_1^{+\,j+m'} a_2^{+\,j-m'} \,|0\rangle$$

$$\frac{\left(\lambda_1\cos\frac{\theta}{2} - \lambda_2\sin\frac{\theta}{2}\right)^{j+m'}\left(\lambda_1\sin\frac{\theta}{2} + \lambda_2\cos\frac{\theta}{2}\right)^{j-m'}}{(j+m')!\,(j-m')!}$$

(二项式展开)

利用(12)式及 $\langle jm \,|\, jm' \rangle = \delta_{mm'}$ ，则

$G(\lambda_1, \lambda_2) =$

$$\frac{\left(\lambda_1\cos\frac{\theta}{2} - \lambda_2\sin\frac{\theta}{2}\right)^{j+m}\left(\lambda_1\sin\frac{\theta}{2} + \lambda_2\cos\frac{\theta}{2}\right)^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!}} \tag{22}$$

再按二项式定理展开，得

$$G(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!}} \sum_{\nu} \frac{\left(\lambda_1\cos\frac{\theta}{2}\right)^{j+m-\nu}\left(-\lambda_2\sin\frac{\theta}{2}\right)^{\nu}}{(j+m-\nu)!\,\nu!/(j+m)!}$$

$$\times \sum_{\mu} \frac{(\lambda_1\sin\theta/2)^{\mu}(\lambda_2\cos\theta/2)^{j-m-\mu}}{(j-m-\mu)!\,\mu!/(j-m)!}$$

$$= \sum_{\nu\mu} (-)^{\nu} \frac{\sqrt{(j+m)!\,(j-m)!}}{\nu!\,\mu!\,(j+m-\nu)!\,(j-m-\mu)!}$$

$$\times\lambda_1^{j+m+\mu-\nu}\lambda_2^{j-m-\mu+\nu}\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{2j-\mu-\nu}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{\mu+\nu}, \tag{23}$$

比较(20)式与(23)式中$\lambda_1^{j+m'}\lambda_2^{j-m'}$项系数，((23)式中贡献来自$\mu=m'-m+\nu$)，得[1,2]

$$\boxed{d^j_{m'm}(\theta)=[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{\frac{1}{2}}\cdot\sum_\nu(-)^\nu\frac{\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{2j-2\nu+m-m'}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m'-m+2\nu}}{\nu!(m'-m+\nu)!(j+m-\nu)!(j-m'-\nu)!}} \tag{24}$$

上式求和中，ν取值应保证各有关括号内取值为非负整数。如令

$$m'-m+\nu=\eta, \tag{25}$$

则(24)式化为[1,2]

$$d^j_{m'm}(\theta)=[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{\frac{1}{2}}$$

$$\sum_\eta(-)^{m-m'+\eta}\frac{\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{2j-2\eta+m'-m}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{m-m'+2\eta}}{\eta!(m-m'+\eta)!(j+m'-\eta)!(j-m-\eta)!} \tag{26}$$

(25) 式相当于(24)式中$m\rightleftharpoons m'$，并添上因子$(-)^{m'-m}$，由此可知

$$d^j_{m'm}(\theta)=(-)^{m-m'}d^j_{mm'}(\theta) \tag{27}$$

在(20)式中，令$\lambda_1=1$，$\lambda_2\to0^+$，则只有$m'=j$项有贡献，$\lambda_2^{j-m'}\to1$，得

$$G(1,0^+)=\frac{1}{\sqrt{(2j)!}}d^j_{mj}(\theta)=(-1)^{j-m}d^j_{jm}(\theta),$$

而根据(22)式，

$$G(1,0^+)=\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{j+m}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{j-m}\Big/\sqrt{(j+m)!(j-m)!},$$

---

1) M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, (1957), (4.13)式。

2) 曾谨言，量子力学，下册，§11.3，(11)式。

比较上两式即得

$$
\boxed{d^j_{jm}(\theta)=(-1)^{j-m}\left[\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}\right]^{1/2}\left(\cos\frac{\theta}{2}\right)^{j+m}\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)^{j-m}} \tag{28}
$$

练习1　证明公式(21)。

利用

$$
[J_y,\ a_1^+]=\frac{1}{2\mathrm{i}}[a_1^+a_2-a_2^+a_1,\ a_1^+]=-\frac{1}{2\mathrm{i}}a_2^+,
$$

类似有

$$
[J_y,\ a_2^+]=\frac{1}{2\mathrm{i}}a_1^+,
$$

因此

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\theta}[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}a_1^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y}]&=\frac{1}{\mathrm{i}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}[J_y,\ a_1^+]\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y}\\
&=\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}a_2^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y},
\end{aligned}
$$

类似有

$$
\frac{\partial}{\partial\theta}[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}a_2^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y}]=-\frac{1}{2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}a_1^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y}
$$

其解可表为

$$
\begin{aligned}
\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}a_1^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y}&=\cos\frac{\theta}{2}a_1^++\sin\frac{\theta}{2}a_2^+,\\
\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\theta J_y}a_2^+\mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta J_y}&=-\sin\frac{\theta}{2}a_1^++\cos\frac{\theta}{2}a_2^+
\end{aligned}
$$

9.4　磁场中带电粒子的能量本征值

磁场中带电粒子的能量本征值问题，往往可以借助于谐振子的代数处理方法很方便地解决，其物理根据是它们都属于周期运动。下面分几种情况进行讨论。

(1) 均匀磁场中带电粒子

设带电粒子q处于均匀磁场$\boldsymbol{B}$中。矢势$\boldsymbol{A}$可取为

$$\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r}).\tag{1}$$

哈密顿量表为

$$H=\frac{1}{2\mu}\left(\boldsymbol{P}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right)^2=\frac{\mu}{2}\boldsymbol{v}^2,\tag{2}$$

其中$\boldsymbol{v}$ 为速度算子，定义为

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{\mu}\left(\boldsymbol{P}-\frac{q}{c}\boldsymbol{A}\right),\tag{3}$$

$\boldsymbol{P}$ 为正则动量，$\mu\boldsymbol{v}$ 为机械动量。为方便，不妨取$\boldsymbol{B}$ 方向为z轴方向，即

$\boldsymbol{B}=B\boldsymbol{e}_z$，于是

$$\boldsymbol{A}=\left(-\frac{B}{2}y,\ \frac{B}{2}x,\ 0\right)\tag{4}$$

均匀磁场中运动的经典粒子，将做螺旋式运动（在xy平面中则为周期运动），下面只给出其简单的代数解法。

利用(3)，(4)及正则动量和坐标的对易关系，容易证明

$$[v_x, v_y]=\frac{i\hbar qB}{\mu^2 c},\quad [v_y,\ v_z]=[v_x,\ v_z]=0\tag{5}$$

为确切起见，设$q>0$，引进无量纲变量

$$Q=\sqrt{\frac{\mu^2 c}{\hbar|q|B}}v_x,\ P=\sqrt{\frac{\mu^2 c}{\hbar|q|B}}v_y.\tag{6}$$

（如$q<0$，P，Q定义互换），则

$$[Q,\ P]=i,\tag{7}$$

而

$$H=\frac{1}{2}(Q^2+P^2)\hbar\omega+\frac{p_z^2}{2\mu},\tag{8}$$

其中

$$\omega=|q|B/\mu c=2\omega_L,$$

$$\omega_L = |q|B/2\mu c \qquad \text{(Larmor频率)} \tag{9}$$

利用谐振子的结果，容易得出均匀磁场中带电粒子的能量本征值为

$$E = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{p_z^2}{2\mu},$$

$$n = 0, 1, 2, \cdots, \tag{10}$$

$$-\infty < p_z(\text{实数}) < \infty,$$

即在xy平面中的运动是周期运动，能量是量子化的$\left(\text{经典力学中是一个圆轨道运动、周期即}\frac{2\pi}{\omega}\right)$。但沿$z$方向的平动是非周期运动、能量是连续变化的（但$p_z$为守恒量，如涉及能量的变化，则是不连续的）。

如要求波函数在坐标表象中的表述式，最方便的办法是直接求解坐标表象中的Schrödinger方程，而选用柱坐标尤为方便（z轴沿磁场方向）。

利用(1)，(4)式，并采用库仑规范（$\nabla \cdot \boldsymbol{A} = 0$），则

$$\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{A}+\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P} = 2\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{P} = B(xP_y - yP_x) = Bl_z,$$

$$\boldsymbol{A}^2 = \frac{1}{4}B^2(x^2+y^2)$$

哈密顿量(2)可写成

$$H = \frac{1}{2\mu}(P_x^2+P_y^2) + \frac{q^2B^2}{8\mu c^2}(x^2+y^2) - \frac{qB}{2\mu c}l_z + \frac{P_z^2}{2\mu} \tag{11}$$

$$= H_{xy} - \frac{qB}{2\mu c}l_z + \frac{P_z^2}{2\mu},$$

其中

$$H_{xy} = \frac{1}{2\mu}(P_x^2+P_y^2) + \frac{q^2B^2}{8\mu c^2}(x^2+y^2)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]+\frac{1}{2}\mu\,\omega_L^2\rho^2. \qquad (12)$$

（用柱坐标）

这正是二维各向同性谐振子的哈密顿量。由于H_{xy}、l_z、p_z彼此对易，所以H本征态可取为守恒量完全集（H_{xy}，l_z，p_z）的共同本征态，利用第二章附录1结果，波函数（未归一化）及能量本征值（添上自然单位）分别为

$$\psi_{n_\rho mk}(\rho,\varphi,z)=\rho^{|m|}e^{-\alpha^2\rho^2/2}\cdot$$

$$\cdot F(-n_\rho,|m|+1,\alpha^2\rho^2)e^{im\varphi}e^{ikz}, \qquad (13)$$

$$E_{n_\rho mk}=(2n_\rho+|m|+1)\hbar\omega_L-\frac{qB}{2\mu c}m\hbar+\hbar^2k^2/2\mu$$

$$=(2n_\rho+|m|+1\mp m)\hbar\omega_L+\hbar^2k^2/2\mu. \qquad (14)$$

$-\infty<k<+\infty$,

$m=0,\pm1,\pm2,\cdots$,

$n_\rho=0,1,2,\cdots$,

$\omega_L=|q|B/2\mu c$

(14)式中的$\mp m$项，对$q>0$取负号，而对$q<0$取正号。动量的z分量$p_z=\hbar k$连续变化。角动量的z分量$l_z=m\hbar$是量子化的。(14)式中

$$(2n_\rho+1+|m|\mp m)\hbar\omega_L=\left(n_\rho+\frac{1}{2}(|m|\mp m)+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

$$\omega=|q|B/\mu c$$

而

$$n_\rho+\frac{1}{2}(|m|\mp m)=0,1,2,\cdots,$$

相当于(10)式中的量子数n。(13)式与(14)式分别称为Landau波函数和Landau能级。

(2) 互相垂直的均匀磁场和电场中的带电粒子

选电场方向为 x 轴方向，$\mathscr{E}=(\mathscr{E},0,0)$，此时电势表为 $\phi=-\mathscr{E}x$。

选磁场方向为 z 轴方向，$\boldsymbol{B}=(0,0,B)$。为方便选矢势 $\boldsymbol{A}=(0,Bx,0)$，（不难验证 $\boldsymbol{B}=\nabla\times\boldsymbol{A}$。这种选择与(1)式 $\boldsymbol{A}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{r})$ 的差别在于一个规范变换）。这样，哈密顿量表为

$$H=\frac{1}{2\mu}\left[P_x^2+\left(P_y-\frac{qB}{c}x\right)^2+P_z^2\right]-q\mathscr{E}x \tag{15}$$

可以证明

$$[P_y,H]=0,\quad [P_z,H]=0, \tag{16}$$

但

$$[P_x,H]\neq 0,$$

因此波函数可方便地选为守恒量完全集 (H,P_y,P_z) 的共同本征态，即令

$$\psi(x,y,z)=e^{i(P_y y+P_z z)/\hbar}\,\psi(x), \tag{17}$$

$$-\infty<P_y,\ P_z(\text{实})<+\infty$$

描述 x 自由度的波函数 $\psi(x)$ 满足

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{q^2B^2}{2\mu c^2}x^2-\left(q\mathscr{E}+\frac{qB}{\mu c}P_y\right)x\right]\psi(x)=\lambda\psi(x), \tag{18}$$

而能量本征值

$$E=\frac{P_y^2}{2\mu}+\frac{P_z^2}{2\mu}+\lambda \tag{19}$$

求解方程(18)，利用束缚态边条件，可求出 λ。方程(18)可化为（配方）

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{q^2B^2}{2\mu c^2}(x-x_0)^2\right]\psi(x)=\left(\lambda+\frac{q^2B^2}{2\mu c^2}x_0^2\right)\psi(x), \tag{20}$$

$$x_0 = \frac{\mu c^2}{q^2 B^2}\left(q\mathscr{E} + \frac{qB}{\mu c} P_y\right) \tag{21}$$

容易看出

$$\lambda + \frac{q^2 B^2}{2\mu c^2} x_0^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0,1,2,\cdots, \tag{22}$$

$$\omega = |q| B/\mu c,$$

因此

$$\begin{aligned} E &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2 B^2}{2\mu c^2} x_0^2 + \frac{P_y^2}{2\mu} + \frac{P_z^2}{2\mu} \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{P_z^2}{2\mu} - \frac{\mathscr{E} c}{B} P_y - \frac{\mu c^2 \mathscr{E}^2}{2B^2}, \end{aligned} \tag{23}$$

$$n = 0, 1, 2, \cdots,$$

$$-\infty < P_z,\ P_y(\text{实}) < +\infty$$

y，z方向为自由运动，表现为P_z，P_y是连续变化的，而沿 x 方向(电场方向)的运动则为简谐振动，是电场和磁场共同作用的后果。

(3) 均匀磁场B中的三维各向同性带电谐振子

设粒子荷电$q>0$，取均匀磁场方向为 z 轴方向，按(11)式，哈密顿量表为

$$\begin{aligned} H &= \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 r^2 + \frac{q^2 B^2}{8\mu c^2}(x^2 + y^2) - \frac{qB}{2\mu c} l_z \\ &= \frac{1}{2\mu}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{2}\mu(\omega_0^2 + \omega_L^2)(x^2 + y^2) \\ &\quad - \omega_L l_z + \frac{P_z^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_0^2 z^2 \\ &= H_{xy} - \omega_L l_z + H_z \end{aligned} \tag{24}$$

其中

$$H_{xy} = \frac{1}{2\mu}(P_x^2 + P_y^2) + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x^2 + y^2), \tag{25}$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \omega_l^2, \quad \omega_l = qB/2\mu c$$

H_{xy} 描述的是 xy 平面中的二维各向同性谐振子。取波函数为守恒量完全集（H_{xy}, l_z, H_z）的共同本征态，记为 $|nmn_z\rangle$，利用二维各向同性谐振子的结果，可把能量本征值表为

$$E_{nmn_z} = (2n+1+|m|)\hbar\omega - m\hbar\omega_l + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0, \tag{26}$$

$$n, \quad n_z = 0, 1, 2, \cdots,$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$$

9.5 陀螺的转动[1),2)]

(1) 对称陀螺的转动谱

下面我们考虑一个具有轴对称性的体系——对称陀螺的转动谱。早在二十年代中期，在研究分子转动谱时就提出了这问题，并用量子力学处理了它。在五十年代，由于原子核变形及转动谱被证实，对称陀螺波函数得到了广泛的应用。

设陀螺的角动量为 $\boldsymbol{I}$，沿实验室坐标系的三个分量记为 I_x、I_y、I_z，满足对易式（$\hbar=1$）

$$[I_x, I_y] = \mathrm{i}I_z, \quad [I_y, I_z] = \mathrm{i}I_x, \quad [I_z, I_x] = \mathrm{i}I_y, \tag{1}$$

若采用转动参照系，即随陀螺一起旋转的参照系（三个坐标轴可方便地选为陀螺的惯量主轴），$\boldsymbol{I}$ 的分量记为 I_1，I_2，I_3，则它们满足对易式*

$$[I_1, I_2] = -\mathrm{i}I_3, \quad [I_2, I_3] = -\mathrm{i}I_1, \quad [I_3, I_1] = -\mathrm{i}I_2, \tag{2}$$

---

1) F. Reiche, *Zeit. Physik*, **39**(1926), 444.

2) A. Bohr, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, **26**, No. 14(1952); A. Bohr, B. Mottelson, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk* **27**, No. 16(1953); A. Bohr, *Rotational States of Atomic Nuclei*, (Copenhagen 1954).

* 可以更普遍证明，设 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 为随陀螺运动的矢量，则

$$(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{a})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{b}) - (\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{a}) = -\mathrm{i}\boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) \tag{3}$$

（转下页脚注）

设陀螺的三个主转动惯量为 J_1，J_2，J_3，则自由陀螺的哈密顿量可表成

$$H = \sum_{i=1}^{3} \frac{I_i^2}{2J_i}, \tag{4}$$

对于对称陀螺，$J_1 = J_2 = J$，则

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2J}(I_1^2 + I_2^2) + \frac{1}{2J_3} I_3^2 \\ &= \frac{1}{2J}\boldsymbol{I}^2 + \left(\frac{1}{2J_3} - \frac{1}{2J}\right) I_3^2, \end{aligned} \tag{5}$$

其能谱一般有简并，除了孤立系所具有的空间转动不变性带来的简并外，还有陀螺轴对称性带来的简并。常选择 $H(\boldsymbol{I}^2)$，I_z，I_3 的共同本征态 $|IMK\rangle$ 来区分各简并态*，

$$\begin{aligned} &\boldsymbol{I}^2 |IMK\rangle = I(I+1)|IMK\rangle, \\ &I_z |IMK\rangle = M|IMK\rangle, \\ &I_3 |IMK\rangle = K|IMK\rangle, \\ &\quad I = 0, 1, 2, \cdots, \end{aligned} \tag{6}$$

（接上页脚注）

证明如下：

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{a})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{b}) - (\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{a}) &= (I_x a_x + I_y a_y + I_z a_z)(I_x b_x + I_y b_y + I_z b_z) \\ &\quad - (I_x b_x + I_y b_y + I_z b_z)(I_x a_x + I_y a_y + I_z a_z) \end{aligned}$$ ——类似的两项（但 $\boldsymbol{a} \leftrightarrow \boldsymbol{b}$）。

例如挑出其中 xy 部分，并利用角动量与矢量算子的对易式，

$$\begin{aligned} &I_x a_x I_y b_y + I_y a_y I_x b_x - I_x b_x I_y a_y - I_y b_y I_x a_x \\ &= I_x(I_y a_x + i a_z) b_y + I_y(I_x a_y - i a_z) b_x - I_x(I_y b_x + i b_z) a_y - I_y(I_x b_y - i b_z) a_x \\ &= (I_x I_y - I_y I_x)(a_x b_y - b_x a_y) + i I_x(a_z b_y - b_z a_y) + i I_y(b_z a_x - a_z b_x) \\ &= i I_z(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})_z - i I_x(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})_x - i I_y(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})_y。 \end{aligned}$$

由此可得出，

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{a})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{b}) - (\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{a}) &= i\boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) - \boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) - i\boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) \\ &= -i\boldsymbol{I}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})。\end{aligned}$$

取 $\boldsymbol{a} = 1$，$\boldsymbol{b} = 2$，则 $\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b} = 3$，…，即得(2)式。

* 读者证明 $[I_z, I_3] = 0$。

$$|M|\leqslant I,\quad M=0,\pm 1,\cdots,\ \pm I,$$
$$|K|\leqslant I,\quad K=0,\pm 1,\cdots,\ \pm I.$$

相应的转动能为

$$E_{IK}=\frac{\hbar^2}{2J}I(I+1)+\frac{\hbar^2K^2}{2}\left(\frac{1}{J_3}-\frac{1}{J}\right) \tag{7}$$

由于它只依赖于K^2，而不依赖于K的正负号，所以能级简并度为$2(2I+1)$，($K=0$除外)。当K取定，$I=K$，$K+1$，$K+2$，…诸能级（按$I(I+1)$规则上升）构成一个转动带。

我们还可以采用另外一种标记能量本征态的方式，即选择它们是守恒量完全集 I^2，I_z，I_3^2，$R_1(\pi)$ 的共同本征态，其中 $R_1(\pi)=e^{-i\pi I_1}$ 代表陀螺绕它的1轴旋转180°的运算。不难证明$[R_1(\pi),I_3^2]=0$（但$[R_1(\pi),I_3]\neq 0$）。考虑到$R_1(\pi)^2=R_1(2\pi)=1$，(注意，I为整数)，所以$R_1(\pi)$的本征值（记为r，称为Signature），$r=\pm 1$。在取适当相角规定后，可以证明

$$R_1(\pi)|IMK\rangle=(-)^I|IM-K\rangle \tag{8}$$

因此，$|IM\pm|K|\rangle$ 两个简并态可以换为(以下为方便，取$K>0$)

$$|IMK+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|IMK\rangle+(-)^I|IM-K\rangle], \tag{9}$$

$$|IMK-\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|IMK\rangle-(-)^I|IM-K\rangle]$$

容易证明，它们是$R_1(\pi)$的本征态，

$$\begin{aligned}R_1(\pi)|IMK+\rangle&=|IMK+\rangle,\ r=+1,\\ R_1(\pi)|IMK-\rangle&=-|IMK-\rangle,\ r=-1,\end{aligned} \tag{10}$$

这种标记态的方式有其优点，例如考虑到陀螺的内部结构，或者受到某种微扰，I_3不再是守恒量（但I_3^2仍然是）而$R_1(\pi)$对称性仍然保持，则$|IMKr\rangle$中诸量子数仍为好量子数，因而使计算化简。

对于$K=0$带，考虑到$K=+0$和$K=-0$是同一个态，所以

$$
\begin{aligned}
I &= 0, 2, 4, \cdots, \quad (\text{对于 } r=+1), \\
I &= 1, 3, 5, \cdots, \quad (\text{对于 } r=-1)
\end{aligned}
\tag{11}
$$

实验上观测到的轴对称变形原子核的基带$I^\pi=0^+$、2^+、4^+、…是属于$r=+1$的能级，这是由于它们并非一个简单的对称陀螺，而是由很多核子组成的体系，核子之间的相互作用（特别是对关联）决定了$r=+1$能级远低于$r=-1$能级。

(2) **非轴对称陀螺的转动谱**

非轴对称陀螺的哈密顿量表为

$$H=\alpha_1 I_1^2+\alpha_2 I_2^2+\alpha_3 I_3^2, \tag{12}$$

其中

$$\alpha_i=\hbar^2/2J_i, \quad i=1,2,3$$

此时，由于$[I_3, H]\neq 0$，K不再是好量子数。但$I^2, I_z, R_1(\pi)$仍为守恒量，因此选用$|IM|K|r\rangle$表象来求H本征值和本征态是方便的。特别是，对于原子核的低激发非轴对称转动谱，$r=+1$，转动波函数可以表成

$$\psi_{IMr=+1}=\sum_{K\geq 0} A_K |IMK+\rangle, \tag{13}$$

其中

$$|IMK+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{K0})}}[|IMK\rangle+(-)^I|IM-K\rangle]$$

是I^2、I_z、I_3^2、$R_1(\pi)$的归一化的本征态，($r=+1$)。往下计算中，因与量子数M无关，略去M。

为计算方便，把H改写成

$$H=\left[\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)(I^2-I_3^2)+\alpha_3 I_3^2\right]+\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)(I_1^2-I_2^2) \tag{14}$$

上式右边第一项[…]，在 $|IMK\rangle$ 表象中是对角的，第二项则只有非对角元，因此H对角元为

$$\langle IK|H|IK\rangle=\frac{1}{2}(\alpha_1+\alpha_2)[I(I+1)-K^2]+\alpha_3K^2 \quad (15)$$

(14)式右边第二项将引起不同K态的混合,选择定则为 $\Delta K=\pm 2$

令$I_\pm=I_1\pm \mathrm{i}I_2$，利用(2)式可得

$$I_\pm|IK\rangle=\sqrt{(I\pm K)(I\mp K+1)}\,|IK\mp 1\rangle, \quad (16)$$

$$I_\pm^2|IK\rangle=\sqrt{(I\pm K)(I\mp K+1)(I\pm K-1)(I\mp K+2)}\,|IK\mp 2\rangle,$$

再利用$I_1^2-I_2^2=\frac{1}{2}(I_+^2-I_-^2)$，可求出$H$的不为0的非对角元 $(\Delta K=\pm 2)$

$$\langle IK|H|IK\pm 2\rangle=\frac{1}{4}(\alpha_1-\alpha_2)[(I\mp K)(I\pm K+1)$$

$$\cdot(I\mp K+1)(I\pm K+2)]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

把(13)式代入能量本征方程

$$H\psi=E\psi,$$

再借助矩阵元公式(15)与(17)式，可得出 $|IMK+\rangle$ 表象中的能量本征方程，解之即可求出本征值和本征态。对于原子核的低激发非轴对称转动谱，主要成份中必有$K=0$态，根据选择定则，能参与混合的态，K只能是偶数，所以(13)式中 $|K|=0,2,4,\cdots$，$|K|\leqslant I$。下面为表示简洁，令

$$a=\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3,\ b=\alpha_1\alpha_2+\alpha_2\alpha_3+\alpha_3\alpha_1,$$
$$c=\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \quad (18)$$

这样可求出$I^\pi=2^+$，3^+，4^+，5^+诸低激发转动谱($I^\pi=0^+$为基态，取为能量零点)：

$I^\pi=2^+$，波函数

$$\psi_{2M+}=A_0|2M0+\rangle+A_2|2M2+\rangle,$$

能量本征方程

$$3(\alpha_1+\alpha_2)A_0+\sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2)A_2=EA_2,$$
$$\sqrt{3}(\alpha_1-\alpha_2)A_0+(\alpha_1+\alpha_2+4\alpha_3)A_2=EA_2,$$

解出，得

$$E_{2_1^+}=2(a-\sqrt{a^2-3b}),\quad E_{2_2^+}=2(a+\sqrt{a^2-3b});$$

$I=3^+$　波函数

$$\psi_{3M+}=|3M2+\rangle,$$
$$E_{3^+}=4a,$$

由此可见

$$\boxed{E_{2_1^+}+E_{2_2^+}=E_{3^+},}\qquad(19)$$

此关系式是非轴对称陀螺转动谱的特征，与参数 α_1、α_2、α_3（或 a，b，c）无关；

$I=4^+$　波函数

$$\psi_{4M+}=A_0|4M0+\rangle+A_2|4M2+\rangle+A_4|4M4+\rangle,$$

相应的三条能级由下列方程的三个根给出：

$$E^3-20aE^2+(64a^2+208b)E-(640ab+2240c)=0;$$

$I=5^+$　波函数

$$\psi_{5M+}=A_2|5M2+\rangle+A_4|5M4+\rangle$$

相应的两条能级为

$$E_{5_1}=[10a-\sqrt{100a^2-(64a^2+108b)}]$$
$$E_{5_2}=[10a+\sqrt{100a^2-(64a^2+108b)}],\qquad(20)$$

由此可见

$$\boxed{E_{5_1^+}+E_{5_2^+}=5E_{3^+}}$$

此关系式不依赖于转动惯量参数的取值，是非轴对称转动谱的特征。

第十章 能级简并度与对称性的关系

10.1 一般讨论

量子力学体系的能级常常出现简并，即对应于某一个能量本征值，存在不止一个能量本征态，则称该能级是简并的。例如一维自由粒子，能量本征态是二重简并．即对应于能量E，有两个能量本征态，$\psi\sim e^{\pm i\sqrt{2\mu E}x/\hbar}$对于三维自由粒子，能量$E$给定后，$\psi\sim e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}$，（$|\boldsymbol{p}|=\sqrt{2\mu E}$），都是能量本征态，$\boldsymbol{p}$的大小虽已确定，但方向是任意的，所以简并度为无穷大。自由粒子能级（是连续谱）的这种简并性与自由粒子的空间均匀性（哈密顿量的空间平移不变性）密切相关。又例如中心力场的束缚态能级一般是简并的，它的能级$E_{n_r l}$只依赖于径向量子数n_r和角动量量子数l（设粒子无自旋）而与磁量子数m无关．简并度为$(2l+1)$。这种简并性与中心力场的空间各向同性（哈密顿量的转动不变性）密切相关。

这里自然会提出两个问题：

(a) **能级有简并是否说明体系就有某种对称性？**

(b) **对称性是否一定导致能级简并？**

对于第一个问题，Messiah提到[1]，“能级的简并几乎总是与哈密顿量的某种对称性相联系”。对于“几乎”的含义，书中未明确说明，可能是考虑到能级的“偶然简并”的问题。所谓“偶然简并”，

---

1) A. Messiah, *Quantum Mechanics*, p. 709.

往往是指哈密顿量中某些参数（例如磁场或电场强度，势场中某些参数等）的变化所引起的，即当这些参数取某些特殊值时，一般说来并不简并的两条能级发生交叉的情况。这种简并与体系的对称性没有什么联系，故称为偶然简并。但应指出，有一些简并是被误称为“偶然简并”，**实际上并非偶然简并，而是体系具有某种更高的对称性的反映**。例如库仑场和各向同性谐振子场的能级简并度高于一般中心力场的简并度并不是偶然的，而是它们具有比一般中心力场更高的对称性，这在第八、九章中已讨论过了。此外，还有一些简并，表面上一看，似乎是由于某些参数取特殊值时出现的“偶然简并”，但事实上是一种系统出现的简并，仍然把它指为“偶然简并”是不恰当的。正如Elliott指出[1]，系统地出现某种简并（往往被人误称为“偶然简并”），往往意味着某种对称性。

对于第二个问题，首先应当指出：**体系的对称性并不一定导致能级简并**。例如一维谐振子势或一维对称方势阱中的粒子，虽然具有空间反射不变性（宇称为守恒量），但能级是不简并的。（在此情况下，能量本征态必具有确切的宇称。）

试问：什么样的对称性才能导致能级发生简并？

量子力学体系的对称性可以用它的哈密顿量在某种变换下的不变性来描述。如果所有这些对称性变换的集合构成一个群，则称之为体系的对称性群，**若体系的对称性群为Abel群（此外无其它非Abel对称性群），则能级不会出现简并**。这是因为Abel群的不可约表示必为一维表示。例如一维谐振子的对称性群包含两个变换（I，恒等变换，和P，空间反射），是一个Abel群（此外没有其它非Abel对称性群），所以能级是不简并的。

反之，**若体系有一个对称性群是非Abel群，则能级一般说来**

1) J. P. Elliott and P. G. Dawber, *Symmetry in Physics*. (1979).

是简并的。例如一般中心力场$V(r)$中的粒子，对称性群为三维旋转群SO_3，它是非Abel群（表现为它的三个无穷小算子，即轨道角动量的三个分量是不对易的），所以能级（除$l=0$外）一般是简并的。简并度即SO_3群不可约表示的维数$(2l+1)$，$(l=0,1,2,\cdots)$。

量子力学中有一条定理（见§11.2），可判断体系能级是否会发生简并。此定理与上述原则（用群表示的语言来表述的）是等价的。定理说：

设体系有两个彼此不对易的守恒量F和G，即$[F,H]=0$，$[G,H]=0$，但$[F,G]\neq 0$，则一般说来（个别特殊能级除外），能级是简并的。

例如，对于一维谐振子，我们找不到两个彼此不对易的守恒量，所以它的能级（都是束缚态）是不简并的。

关于一维势阱中束缚能级的简并度，已经在第三章中详细讨论过了，所以下面分析二维和三维势场中粒子能级的简并度。

10.2 二维势场中粒子能级的简并

(1) 首先分析二维中心力场$V(\rho)$（$\rho=\sqrt{x^2+y^2}$）中粒子能级的简并度。

能量本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)+V(\rho)\right]\psi=E\psi, \quad (1)$$

显然，

$$L_z=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (2)$$

是守恒量。选择(H, L_z)为力学量完全集，其共同本征态表为

$$\psi(\rho,\varphi)\sim R(\rho)e^{im\varphi}, \quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots, \quad (3)$$

$R(\rho)$满足径向方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{m^2\hbar^2}{2\mu\rho^2}+V(\rho)\right]R(\rho)$$
$$=ER(\rho) \tag{4}$$

根据$R(\rho)$满足的边条件，可求出能量本征值E。但不必解出具体的结果即可判断，E只依赖于m^2，因此对于绝对值相同的正、负值，能量是简并的，即一般说来（$m=0$除外），二维中心力场的能级为二重简并。

乍一看，二维中心力场中粒子的对称性群似乎是绕z轴的旋转群SO_2，（它是一个Abel群），相应的无穷小算子为L_z，所以能级似应无简并，但这是不正确的。因为体系还有另一种对称性变换，即镜相反射。例如对于y轴的镜相反射σ_y：$x\to-x$，$y\to y$。容易证明，$[\sigma_y, H]=0$，即σ_y也为守恒量。但它与守恒量L_z不对易，$[\sigma_y, L_z]\neq 0$，因此能级一般有简并。按群论语言来说，二维中心力场$V(\rho)$中粒子的对称性群不限于SO_2，还包括镜相反射，即O_2群，它是非Abel群，能级一般为二重简并。

应该提到，在中心力场$V(r)$中的带电$(-e)$粒子，若受到沿z轴方向均匀电场$\mathscr{E}$的作用(Stark效应)，$H'=e\mathscr{E}z$，即

$$H=\frac{p^2}{2\mu}+V(r)+e\mathscr{E}z, \tag{5}$$

此时O_3对称性群部分破坏，但体系仍有绕z旋转的不变性以及镜相反射不变性（镜相面中包含了z轴）。即L_z和σ_y（或σ_x）是守恒量，对称性群为O_2，能级一般为二重简并。但如果是受到沿z轴方向的均匀外磁场B的作用(Zeeman效应)，则

$$H=\frac{1}{2\mu}\left[-\hbar^2\nabla^2+\frac{eB}{c}L_z+\frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2+y^2)\right]+V(r) \tag{6}$$

此时，$[L_z, H]=0$仍成立，即仍然具有绕z轴的旋转不变性，但σ_y（或σ_x）不再是守恒量；即体系的对称性群只是SO_2（而不

包括镜相反射），是一个Abel群，所以能级简并完全解除。

(2) 二维谐振子场

势场

$$V(x, y) = \frac{1}{2}\mu(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2), \tag{7}$$

其能级是人所熟知的：

$$E_{n_x n_y} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y,$$

$$n_x,\ n_y = 0, 1, 2, \cdots, \tag{8}$$

如

$$\omega_x/\omega_y = \text{无理数}, \tag{9}$$

则能级无简并。为讨论方便，令

$$\omega_x = \omega_0(1-\varepsilon),\ \ \omega_y = \omega_0(1+\varepsilon), \tag{10}$$

即用ω_0，ε代替ω_x与ω_y：

$$\varepsilon = (\omega_y - \omega_x)/(\omega_y + \omega_x), \tag{11}$$

$$\omega_0^2 = \omega_x\omega_y/(1-\varepsilon^2) \tag{12}$$

这样，

$$E_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega_0 - (n_x - n_y)\varepsilon\hbar\omega_0, \tag{13}$$

ε 表征二维谐振子势的形变度。若$\omega_x/\omega_y = 1$，则 $\varepsilon = 0$，即二维各向同性谐振子。此时，（记$\omega_x = \omega_y = \omega_0$）

$$E_{n_x n_y} = (n_x + n_y + 1)\hbar\omega_0,$$

或记为

$$E_n = (n+1)\hbar\omega_0,\ \ n = n_x + n_y = 0, 1, 2, \cdots, \tag{14}$$

它只依赖于量子数n_x与n_y的一种特殊组合，即$n_x + n_y = n$，这是由于谐振子强度$\omega_x = \omega_y$所导致的。对于给定能级E_n（即给定n），

$$n_x = n,\ n-1,\ \cdots,\ 0,$$

相应地，

$$n_y = 0,\ 1,\ \cdots,\ n,$$

即有$(n+1)$个态$\psi_{n_x n_y}$，所以能级简并度为

$$f_n = (n+1),\quad n = 0, 1, 2, \cdots. \tag{15}$$

它比一般二维中心力场$V(\rho)$的能级简并度（=2）要高，这反映了二维各向同性谐振子势$V(\rho) = \frac{1}{2}\mu\omega_0^2\rho^2$具有$SU_2$对称性，高于一般二维中心力场的$SO_2$对称性。

现在来讨论更一般的二维谐振子势，如

$$\omega_x/\omega_y = a/b,\ （a/b\text{为既约分数，}a, b\text{为正整数}） \tag{16}$$

则能级也会出现简并，特别是a/b为简单分数时，在低激发谱中就会出现简并。例如$a/b = 1/1$, $1/2, 1/3, \cdots$，等。其中$a/b = 1/1$就是各向同性情况。它的SU_2对称性已为大家熟知和公认。对于$a/b = 1/2, 1/3, \cdots$，等情况所出现的简并，与$a/b = 1/1$相似，是有规律地系统地出现的。有些书上称之为“偶然简并”，是不恰当的（否则$a/b = 1/1$也应称为“偶然简并”）。下面以$a/b = 1/2$为例，详细说明。

当$\omega_x/\omega_y = 1/2$，（$\varepsilon = 1/3$）。

$$\omega_x = \frac{2}{3}\omega_0,\quad \omega_y = \frac{4}{3}\omega_0.$$

$$E = \frac{2}{3}\left(n_x + 2n_y + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega_0. \tag{17}$$

可记为

$$E_n = \frac{2}{3}\left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega_0,\ n = n_x + 2n_y = 0, 1, 2, \cdots \tag{18}$$

对给定能级E_n，可以证明其简并度为

$$f_n = \begin{cases} \frac{1}{2}(n+2), & n\text{为偶数}, \\ \frac{1}{2}(n+1), & n\text{为奇数}, \end{cases} \tag{19}$$

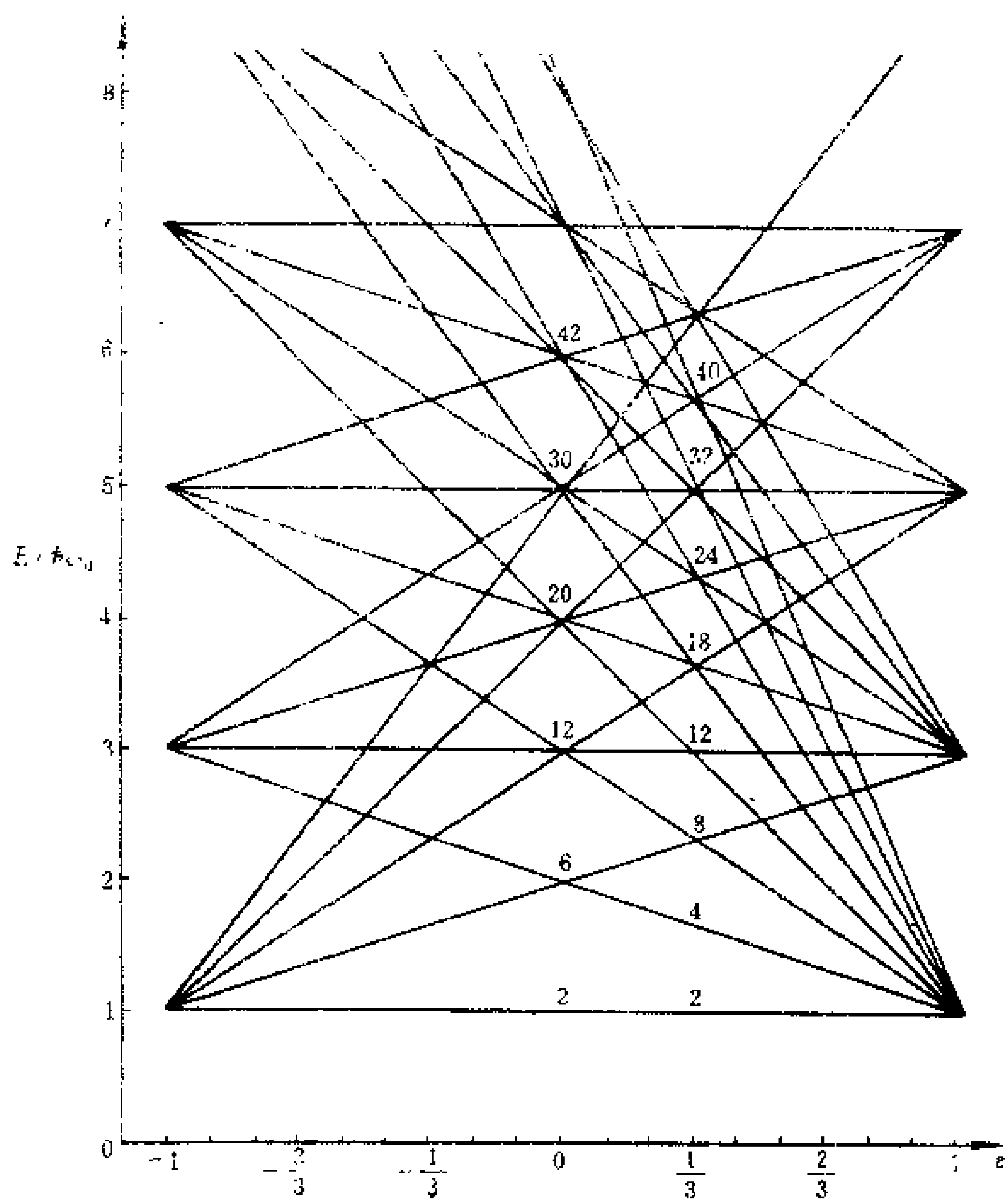

42
40
30
32
24
20
18
12
12
8
6
4
2
2
0
1
2
3
4
5
6
8
−1
$-\frac{2}{3}$
$-\frac{1}{3}$
0
$\frac{1}{3}$
$\frac{2}{3}$
1
ε

图 10.1

详见表10-1的分析。设粒子自旋为$\frac{1}{2}$，则这种全同粒子系（遵守Pauli原理）在此势场中的壳结构幻数如表10-1最右边一列所示，并参看图10-1。

表10-1　$\omega_x/\omega_y=1/2$ 二维谐振子的能级简并度与壳结构

$n=n_x+2n_y$	$E_n/\hbar\omega_0$	(n_x, n_y)	f_n	幻数
0	1	(0, 0)	1	2
1	5/3	(1, 0)	1	4
2	7/3	(2, 0), (0, 1)	2	8
3	3	(3, 0), (1, 1)	2	12
4	11/3	(4, 0), (2, 1), (0, 2)	3	18
5	13/3	(5, 0), (3, 1), (1, 2)	3	24
6	5	(6, 0), (4, 1), (2, 2), (0, 3)	4	32
7	17/3	(7, 0), (5, 1), (3, 2), (1, 3)	4	40

图10-1中给出了$E/\hbar\omega_0$随ε变化的曲线。可以看出，当$\omega_x/\omega_y=1$, 1/2, 1/3, … 等简单分数时，在低激发谱中就出现能级集束（bundling）的现象，或者说能级分布出现不均匀的现象，这就是壳结构的来源。在$\omega_x/\omega_y=1$情况，这种能级集束最厉害，即能级简并度最大。

10.3　三维势场中粒子能级的简并度

在一般的三维中心力场$V(r)$中，例如Woods-Saxon势，或球方势阱中，由于具有SO_3对称性，能级不依赖于磁量子数m的取值，能级简并度为$(2l+1)$。但有两种常见的中心势，即库仑势和三维各向同性谐振子势，由于它们具有比几何对称性SO_3更高的对称性（称为动力学对称性），能级简并度高于一般中心力场。对于库仑场中的束缚态，动力学对称性为SO_4。对给定能级

$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$，$(n=1,2,\cdots)$，$l=0,1,\cdots,n-1$，简并度为 $f_n=n^2$。对于三维各向同性谐振子，动力学对称性为 SU_3。对于给定能级 $E_N=(N+3/2)\hbar\omega$，$N=0,1,2,\cdots$，$l=N$，$N-2$，…，1或0。简并度 $f_N=\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$，如图10-2。图中 $2f_N$ 是计及粒子还有自旋½而导致简并度增大一倍。

N	(n,l)	$2f_N$	幻数
5	2p,1f,0h	42	112
4	2s,1d,0g	30	70
3	1p,0f	20	40
2	1s,0d	12	20
1	0p	6	8
0	0s	2	2

($N=0$ 与 $N=1$ 能级间距为 $\hbar\omega$)

图 10-2

如中心力场的转动不变性被破坏，则能级简并度将要降低、甚至被完全解除。例如势场发生轴对称变形，

$$V=V(\rho,z),\ (\text{不依赖于}\ \varphi) \tag{1}$$

设能量本征态表为

$$\psi=\psi(\rho,z)e^{im\varphi},$$

则

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho\frac{\partial}{\partial\rho}-\frac{m^2}{\rho^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]+V(\rho,z)\right\}$$

$$H\psi(\rho,z)=E\psi(\rho,z) \tag{2}$$

能量不依赖于m的正负号。一般情况下简并度为2，这是C_∞对称性的反映。如进一步假设

$$V(\rho,z)=V_1(\rho)+V_2(z), \tag{3}$$

则波函数$\psi(\rho,z)$可分离变量。二维中心势$V_1(\rho)$中能级简并度已讨论过了，一般为二重简并，如$V_2(z)$的参数与$V_1(\rho)$的参数没有什么关系，则不会产生新的简并。

以下讨论轴对称谐振子势$\omega_x=\omega_y=\omega_\perp$的能级简并度。势场

$$V(x,y,z)=\frac{1}{2}\mu\omega_\perp^2(x^2+y^2)+\frac{1}{2}\mu\omega_z^2z^2, \tag{4}$$

xy平面内运动属于二维各向同性谐振子，如$\omega_\perp=\omega_z$，则变成三维各向同性谐振子。

轴对称谐振子势中粒子的能级可表为

$$E=(n+1)\hbar\omega_\perp+\left(n_z+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z, \tag{5}$$

其中

$$n=n_x+n_y,\quad n_x,\ n_y,\ n_z,\ n=0,1,2,\cdots,$$

给定(n,n_z)，则能级确定。若$\omega_z/\omega_\perp=$无理数，则能级简并度与二维各向同性谐振子势相同，即 $f=(n+1)$。

为方便，令

$$\omega_\perp=\left(1+\frac{\varepsilon}{3}\right)\omega_0,\quad \omega_z=\left(1-\frac{2\varepsilon}{3}\right)\omega_0. \tag{6}$$

则

$$\varepsilon=3(\omega_\perp-\omega_z)/(2\omega_\perp+\omega_z),\ \omega_0=\frac{2\omega_\perp+\omega_z}{3}, \tag{7}$$

ε表示轴对称谐振子势的形变度。$\varepsilon=0$ $(\omega_\perp=\omega_z)$ 表示各向同性谐振子势，$\varepsilon>0$ $(\omega_\perp>\omega_z)$ 表示长椭球(prolate)变形，$\varepsilon<0$ $(\omega_\perp<\omega_z)$ 表示扁椭球(oblate)变形。此时，E可表成

$$E=(n+n_z+3/2)\hbar\omega_0+\frac{\varepsilon}{3}\hbar\omega_0(n-2n_z), \tag{8}$$

当

$$\omega_\perp/\omega_z=a/b,（a/b既约分数，a与b为正整数） \tag{9}$$

则将出现新的简并。对于$\omega_\perp/\omega_z=1/1$情况，即三维各向同性谐振子，其简并度比一般的三维中心力场要高得多，对称性群为SU_3．下面以

$$\omega_\perp/\omega_z=2/1,\quad(\varepsilon=0.6) \tag{10}$$

为例来分析能级的简并度，此时

$$E=(N+5/2)\hbar\omega_\perp/2, \tag{11}$$

$$N=2n+n_z=0,1,2,\cdots,$$

能量只依赖于N，给定N后，n_z和n的可能取值为

$n_z=N$，$N-2$，…，1或0(视N＝奇或偶而定)，

$$n=\frac{1}{2}(N-n_z)．$$

但由于

$$n=(n_x+n_y)，$$

对给定n，有$(n+1)$种(n_x,n_y)。因此能级（11）的简并度为

$$f_N=\sum_{n}(n+1)=\frac{1}{2}\sum_{n_z}(N-n_z+2)。$$

分别对N＝偶或奇情况求和，可得出

$$f_N=\begin{cases}\frac{1}{8}(N+2)(N+4), & N=0,2,4,\cdots,\\ \frac{1}{8}(N+1)(N+3), & N=1,3,5,\cdots。\end{cases} \tag{12}$$

若粒子具有自旋$\frac{1}{2}$，则简并度增大一倍．此时按Pauli原理来填

充能级．可得出轴对称谐振子势场中的壳结构（如表10-2）。轴对称谐振子势中粒子能级分布随形变 ε 的变化，见图10-3。图中还给出相应的壳结构（幻数）分布。与二维谐振子势有相似之处，当 $\omega_{\perp}/\omega_z$ 为简单分数时，在低激发谱中就会出现集束现象，产生新的简并。这种简并很难称之为偶然简并，特别是 $\omega_{\perp}/\omega_z = 1/1$ 情况，就是有名的 SU_3 对称性造成的系统简并。

表 10-2

$\omega_{\perp}/\omega_z = 2/1$ 轴对称谐振子势的壳结构

N	$(n_{\perp}, n_z)$	f_N（计及自旋）	幻 数
0	(0,0)	2	2
1	(0,1)	2	4
2	(0,2), (1,0)	6	10
3	(0,3), (1,1)	6	16
4	(0,4), (1,2), (2,0)	12	28
5	(0,5), (1,3), (2,1)	12	40
6	(0,6), (1,4), (2,2), (3,0)	20	60
7	(0,7), (1,5), (2,3), (3,1)	20	80

10.4 中心力场中能级简并性与经典周期轨道的关系

经典力学中在中心力场 $V(r)$ 中运动的粒子，由于轨道角动量 $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$ 守恒，而 $\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{l} = 0$，$\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{l} = 0$，运动必然在一平面中进行，平面的法线方向即 $\boldsymbol{l}$ 方向。但对于一般的中心力场，运动轨道并不一定能构成一个闭合曲线，即构成一个周期运动轨道。但对于万有引力场（或库仑场）及三维各向同性谐振子场中作束缚运动的粒子，其轨道则为闭合曲线（椭圆），这反映除了轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 之外，还有另外的守恒量。

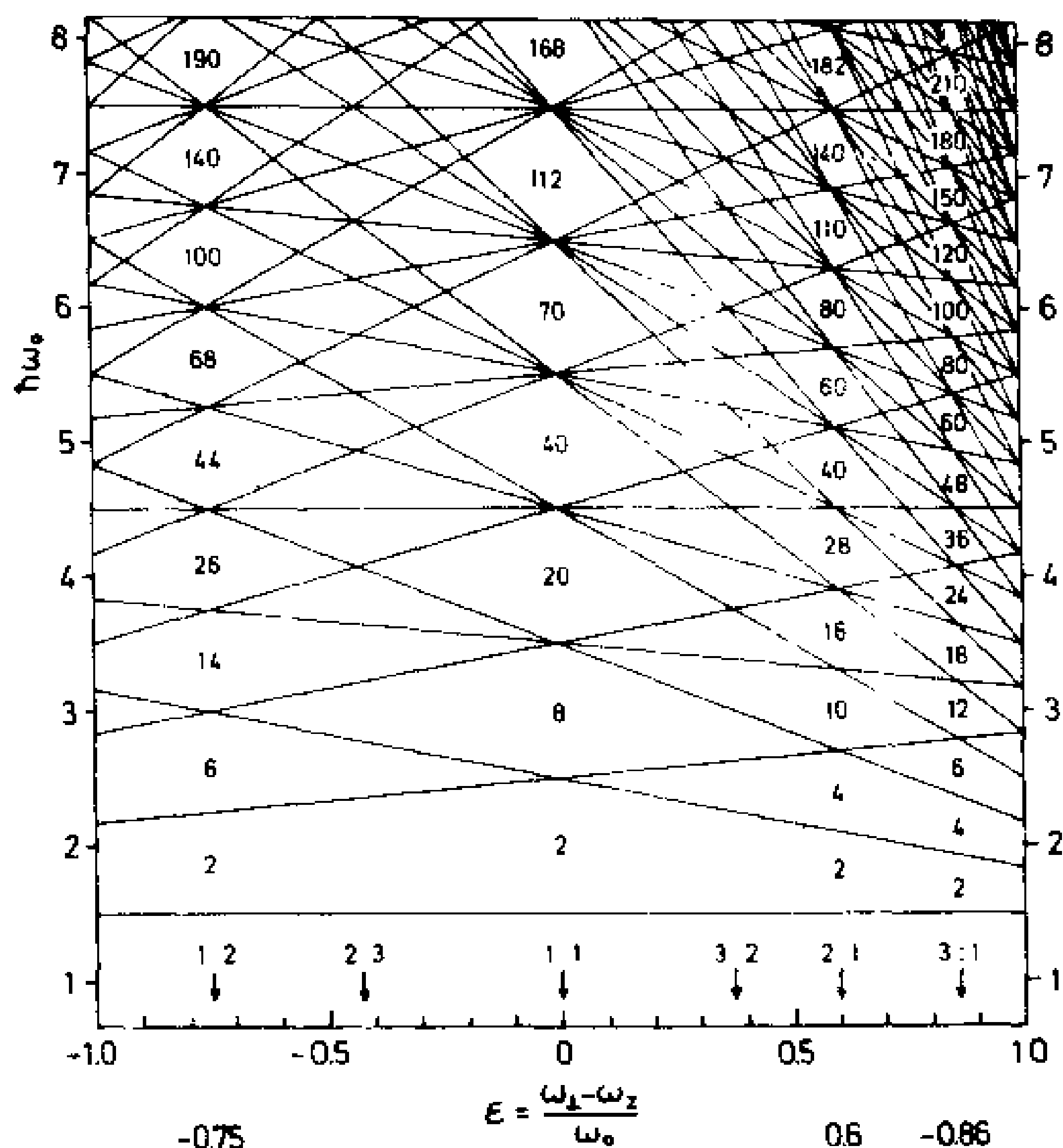


图 10.3[1]

另一方面，从量子力学来分析，在一般中心力场中粒子（无自旋）的束缚态能量可表成 $\mathscr{E}(n,l)$，l 是角动量量子数，n 为径向量子数（表示径向波函数的节点数，不包括无穷远点，为书写简单，已把 n_r 的下标略去），$n, l=0,1,2,\cdots$。$\mathscr{E}(n,l)$ 不依赖于磁量子数 m，所以简并度为 $(2l+1)$。而在库仑场和三谐各向同

1) 取自 A. Bohr and B. R. Mottelson, *Nuclear Structure*, vol.2, [illegible]

对谐振子场中能级的简并度比这要高。这与经典轨道的周期性有密切联系。

现在我们来分析中心力场中能量本征值 $\mathscr{E}(n,l)$。把它看成量子数 n，l 的解析函数[①]，在 (n,l) 平面上某点 (n_0, l_0) 的邻域做Taylor展开，

$$\mathscr{E}(n,l)=\mathscr{E}(n_0,l_0)+(n-n_0)\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\right)_0+(l-l_0)\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}\right)_0$$

$$+\frac{1}{2}(n-n_0)^2\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n^2}\right)_0+(n-n_0)(l-l_0)\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n\,\partial l}\right)_0$$

$$+\frac{1}{2}(l-l_0)^2\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial l^2}\right)_0+\cdots \tag{1}$$

设 $\mathscr{E}(n,l)$ 对量子数 n，l 的变化是近似稳定的，即随 (n,l) 变化比较缓慢而有规律，作为初步近似，忽略较小的二次项贡献，

$$\mathscr{E}(n,l)=\mathscr{E}(n_0,l_0)+(n-n_0)\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\right)_0+(l-l_0)\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}\right)_0 \tag{2}$$

设

$$\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\right)_0\Big/\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}\right)_0=a/b, \tag{3}$$

a/b 是既约分数，a 与 b 是小的整数，则可以看出，单粒子能级将出现一系列近似简并的能级而组成一个壳层，即单粒子能级（除已有的 $(2l+1)$ 重简并性之外）还会出现进一步的集束现象，从而出现更大的近似的壳结构。令

$$\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\right)_0=\kappa a,\quad \left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}\right)_0=\kappa b, \tag{4}$$

则

---

① 这是Regge轨迹概念的推广。在Regge轨迹分析中，把 $\mathscr{E}(n,l)$ 看成 l 的解析函数。参阅A. Bohr and B. R. Mottelson, Nuclear Structure, vol. 2, p. 578.

$$\mathscr{E}(n,l)\approx \text{const}+N_{sh}\kappa, \tag{5}$$

其中

$$N_{sh}=an+bl。 \tag{6}$$

当N_{sh}取定，则$\mathscr{E}(n,l)$近似取定，因来自二次项的贡献比较小，所以凡满足(6)式的(n,l)所相应的各条能级是近似简并的。这样，每一个壳层近似用N_{sh}来标记。而相邻壳之间能量差为

$$\hbar\omega_{sh}=\kappa=\frac{1}{a}\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\right)_0=\frac{1}{b}\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}\right)_0 \tag{7}$$

凡满足(3)式的点子(n_0,l_0)组成的曲线，称为(n,l)平面上的壳轨迹。给定a/b，就确定一条壳轨迹。

属于N_{sh}壳的各能级之间较小的能量差异用量子数ν来区分：

$$l=[l_0]+\nu a,\quad n=[n_0]-\nu b, \tag{8}$$

$$\nu=0,\pm1,\pm2,\cdots,$$

$[l_0]$是比l_0小的最大整数，$[n_0]$是比n_0小的最大整数。

于是

$$l_0=[l_0]+\nu_0 a,\quad n_0=[n_0]-\nu_0 b$$

$$l-l_0=(\nu-\nu_0)a,\quad n-n_0=-(\nu-\nu_0)b,$$

代入(1)式，得：

$$\begin{aligned}\mathscr{E}(n,l)=&\ \mathscr{E}(n_0,l_0)-(\nu-\nu_0)b\kappa a+(\nu-\nu_0)a\kappa b\\&+\frac{1}{2}\left[b^2\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n^2}\right)_0-2ab\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n\partial l}\right)_0+a^2\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial l^2}\right)_0\right](\nu-\nu_0)^2+\cdots\\=&\ \mathscr{E}(n_0,l_0)+\frac{1}{2}\beta(\nu-\nu_0)^2,\end{aligned} \tag{9}$$

其中

$$\beta=b^2\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n^2}\right)_0-2ab\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n\partial l}\right)_0+a^2\left(\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial l^2}\right)_0 \tag{10}$$

对于谐振子势，由于

$$\mathscr{E}(n,l)=(2n+l+3/2)\hbar\omega,\quad n,\ l=0,1,2,\cdots, \tag{11}$$

是 n 和 l 的线性函数，所以

$$\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\Big/\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}=2 \tag{12}$$

此式对 (n,l) 平面上一切点都成立，而一切高级微商均为零，所以 $\beta=0$，而 $N_{sh}=2n+l$，正是平常习惯采用的总量子数 $N=2n+l=n_x+n_y+n_z$。两相邻壳之间能距 $\hbar\omega_{sh}=\hbar\omega$（常数），这就可以理解为什么谐振子势的单粒子能级比一般中心力场有更进一步集束的现象。

对于库仑场，

$$\mathscr{E}(n,l)=-\frac{\mu\kappa^2}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{(n+l+1)^2},\quad n,l=0,1,2,\cdots, \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}\right)\Big/\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}\right)=1 \tag{14}$$

此式对 (n,l) 平面上一切点都成立。而由于

$$\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n^2}=\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial n\,\partial l}=\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial l^2}, \tag{15}$$

以及 $a=b=1$，所以 $\beta=0$。对于高级微商项也有相同结论，所以库仑场能级 $\mathscr{E}(n,l)$ 具有很好的稳定性。此时，$N_{sh}=n+l$ 与平常习惯用的主量子数只差一个常数1，这不影响问题的实质。在这种情况下，具有相同的 N_{sh} 的诸能级是完全严格简并（不是近似简并），构成一个壳。相邻壳之间能距为

$$\hbar\omega_{sh}=\frac{1}{a}\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}=\frac{\mu\kappa^2}{\hbar^2}\frac{1}{(n+l+1)^3} \tag{16}$$

当 $n+l\to\infty$ 时，$\hbar\omega_{sh}\to 0$，即壳层之间距离愈来愈小，这就说明了库仑场出现的比一般中心力场更高的简并性（集束现象）。

对于其它中心力场，$\mathscr{E}(n,l)$ 对量子数 (n,l) 变化的稳定性就要差一些，（1）式展开的高次项不一定严格为零，N_{sh} 相同的

诸能级并不严格简并，情况就要复杂一些。例如无限深球方阱中单粒子能级$\mathscr{E}(n,l)$的行为（可以参阅A. Bohr and B. R. Mottelson, *Nuclear Structure*, Vol. 2, pp. 587～588。）

中心力场中能级的进一步集束的现象与经典轨道的周期性有密切关系。按正则方程，把$\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial l}$和$\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial n}$分别看成准经典轨道运动的角频率和径向运动频率，因此稳定性条件(3)所对应的准经典轨道在经历了a次径向往返和b次角度往返之后，将恢复原状而形成封闭的轨道，在封闭轨道上的运动频率由ω_{sh}给出。

例如考虑圆轨道（$n\ll l$），半径为R，从半经典考虑，有

$$\mu\omega_{\varphi}R^2=\hbar l,\ （角动量）\tag{17}$$

ω_{φ}为角频率，

$$\mu R\omega_{\varphi}^2=\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_R,\quad （向心力）\tag{18}$$

由此两式可导出

$$\omega_{\varphi}^2=\frac{\hbar^2l^2}{\mu^2R^4}=\frac{1}{\mu R}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_R\tag{19}$$

圆轨道的径向振动频率ω_r（很小）可以由中心势（包括离心势$\frac{\hbar^2l^2}{2\mu r^2}$）的二阶微商给出，即

$$\omega_r^2=\frac{1}{\mu}\left[\left(\frac{\partial^2V}{\partial r^2}\right)_R+\frac{3\hbar^2l^2}{\mu R^4}\right],\tag{20}$$

利用（19）式，可求出ω_r与ω_{φ}的关系，

$$\omega_r^2=\omega_{\varphi}^2\left[3+\frac{R\left(\frac{\partial^2V}{\partial r^2}\right)_R}{\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_R}\right]\tag{21}$$

设

$$V(r) = \kappa r^{s}, \tag{22}$$

则

$$\omega_r^2 = \omega_\varphi^2 (2 + s) \tag{23}$$

例如谐振子势($s = 2$),得

$$\omega_r = 2\omega_\varphi \tag{24}$$

此关系式对谐振子势中一切轨道都成立，这是大家熟知的结果。因为轨道为椭圆，而力心在椭圆中心，每经历一圈，粒子有两次径向来回（径向坐标$r(t)$经历两次起伏）。对于库仑场，$s = -1$，所以

$$\omega_r = \omega_\varphi \tag{25}$$

这也可以理解，因为力心（$r = 0$）处于椭圆轨道的一个焦点，而不在椭圆的中心，所以绕轨道一圈之后，角度及径向运动都只经历一个周期。

第十一章　守恒量在量子力学中的广泛应用

11.1　守恒量的特点

量子力学体系的一个力学量F（不显含t），若与体系的哈密顿量H对易，

$$[F, H] = 0, \tag{1}$$

则称F为体系的一个守恒量。守恒量是一种特殊的力学量，它区别于体系其它力学量的特点是：在体系的任何一个状态下（定态或非定态），它的各种可能测值（本征值）的几率都不随时间改变。其理由如下：

由于F与H对易，我们可以选择包括F，H在内的一组彼此对易的守恒量完全集，其共同本征态记为$|\psi_k\rangle$，即

$$H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle, \quad F|\psi_k\rangle = F_k|\psi_k\rangle, \cdots, \tag{2}$$

（k是一组量子数的简记）。这样，体系的任何一个态$|\psi(t)\rangle$，总可以用$|\psi_k\rangle$展开，

$$|\psi(t)\rangle = \sum_k a_k(t)|\psi_k\rangle, \quad a_k(t) = (\psi_k, \psi(t)) \tag{3}$$

在此态下，在t时刻测量F，得F_k值的几率为$|a_k(t)|^2$，而

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|a_k(t)|^2 = \left(\frac{\mathrm{d}a_k^*}{\mathrm{d}t}\right)a_k + \mathrm{c.c.}$$

$$= \left(\frac{\partial\psi(t)}{\partial t}, \psi_k\right)(\psi_k, \psi(t)) + \mathrm{c.c.}$$

$$= \left(\frac{H\psi(t)}{\mathrm{i}\hbar}, \ \psi_k \right) (\psi_k, \ \psi(t)) + \text{c.c.}$$

$$= -\frac{1}{\mathrm{i}\hbar} (\psi(t), \ H\psi_k)(\psi_k, \ \psi(t)) + \text{c.c.}$$

$$= -\frac{E_k}{\mathrm{i}\hbar} |(\psi(t), \ \psi_k)|^2 + \text{c.c.} \ (E_k \text{为实})$$

$$= 0$$

由此出发，我们可以得出：

(a) 在任何态下，守恒量F的平均值不随时间改变。

(b) 若在初始时刻体系处于守恒量F的某一个本征态，则以后将继续保持在该本征态。

(c) 反之，若初始时刻体系并不处于守恒量F的本征态，则体系以后的状态也不是F的本征态。但测量F取值的几率分布不随时间改变。

由此我们还可以看出，量子力学中守恒量的特点与经典力学中有所不同（这实质上是测不准关系的反映）：

(a) 与经典力学中的守恒量不同，量子力学体系的守恒量并不一定取确定值，即体系的状态并不一定就是守恒量的本征态。例如，自由粒子，动量是守恒量，但自由粒子的状态并不一定是动量本征态（平面波），而一般说来是一个波包。又例如中心力场中的无自旋粒子，轨道角动量是守恒量，但它的波函数并不一定是角动量本征态（见§11.4）。

(b) 量子力学中各守恒量并不一定都可以同时取确定值。例如中心力场中无自旋粒子的轨道角动量l的三个分量（l_x，l_y，l_z）都是守恒量，但由于它们彼此不对易，一般说来它们不能同时取确定值（s 态除外）。

以上讨论的守恒量的特点，在处理量子态随时间的变化。量子跃迁，散射等问题时，都是很重要的。此外，由于守恒量与H

的特殊关系，在求解体系的能量（H）本征态时，也有很重要的应用。

11.2 守恒量在求解能量本征值问题中的应用

这个问题的要害是涉及能级简并的问题，其中包括：

(a)能级是否简并？

(b) 在能级有简并的情况下，如何标记各简并态，

关于能级是否简并，有一条重要定理：

设体系有两个不对易的守恒量F和G，即$[F,H]=0$，$[G,H]=0$，但$[F,G]\neq 0$，则一般说来，体系能级是简并的。

证明：由于$[F,H]=0$，可以找F与H的共同本征态ψ，即$H\psi=E\psi$，$F\psi=F'\psi$。试问，$G\psi$是否也是H本征态？利用$[G,H]=0$，可知

$$HG\psi=GH\psi=GE\psi=EG\psi,$$

即与ψ一样，$G\psi$也是H本征态，对应能量本征值也是E。

但$G\psi$与ψ是否同一个态？由于$[F,G]\neq 0$，除了特殊的态（即满足$[F,G]\ \psi=0$的态）之外，一般说来，$FG\psi\neq GF\psi=GF'\psi=F'(G\psi)$，即$G\psi$不是$F$本征态，但$\psi$是$F$本征态，所以$G\psi$与$\psi$是两个不同的态。

但$G\psi$与ψ又同属H本征态（本征值E），所以能级必有简并。

所以守恒量的分析有助于判断能级是否有简并。例如中心力场中无自旋粒子的轨道角动量l（即l_x，l_y，l_z），是守恒量，但l_x、l_y，l_z彼此不对易，所以除了s态之外，能级都有简并。

如果发现体系存在某守恒量F，而体系的某条能级E又无简并，即对应于E只有一个态ψ_E，则可以断定这个ψ_E态也是F的本征态。

证：因为 $HF\psi_E = FH\psi_E = FE\psi_E = EF\psi_E$，即 $F\psi_E$ 也是 H 本征态，对应能量是 E。但按假设，能级 E 无简并，所以 $F\psi_E$ 与 ψ_E 应是同一个态，它们最多可以差一个常数因子，即 $F\psi_E = F'\psi_E$，即 ψ_E 也是 F 的本征态。

例1　一维谐振子势 $V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$ 中的粒子，只存在束缚态，而一维束缚态是不简并的，对应于能级 $E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，只有一个本征态 $\psi_n(x)$，$n=0,1,2,\cdots$。考虑到 $V(x)$ 具有反射不变性（$x\to -x$，$V(x)$ 不变），宇称为守恒量。因此谐振子的能量本征态 $\psi_n(x)$ 必有确定的宇称，事实上 $P\psi_n(x)=\psi_n(-x)=(-)^n\psi_n(x)$，即宇称为 $(-)^n$。

例2　无自旋粒子在中心力场中的基态（s态）是不简并的，而 $\boldsymbol{l}$（l_x，l_y，l_z）又是守恒量，所以基态必为 $\boldsymbol{l}$ 的本征态，即 $l_x\psi_s=0$，$l_y\psi_s=0$，$l_z\psi_s=0$，对应的本征值都是零。

例3　§12.1中讨论的 NH_3 分子，具有镜相反射 P_R 不变性，即 $[P_R,H]=0$，它的两个能量本征态分别为

$$|\mathrm{I}\rangle=\frac{1}{2}(|1\rangle+|2\rangle),\quad \sim E=E_0-A,$$

$$|\mathrm{II}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle-|2\rangle),\quad \sim E=E_0+A,$$

都是不简并的，所以必为 P_R 的本征态。事实上，

$$P_R|\mathrm{I}\rangle=|\mathrm{I}\rangle,\quad P_R|\mathrm{II}\rangle=-|\mathrm{II}\rangle$$

但是如果体系的某能级是简并的，则相应的能量本征态就不一定是某守恒量的本征态。但总可以把属于该能级的各简并态进行适当的线性叠加，用以构成该守恒量的本征态。例如三维各向

向性谐振子$V(r)=\frac{1}{2}m\omega^2r^2=\frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2+z^2)$，能量本征态记为$|n_x,n_y,n_z\rangle$，对应的能量为$E_N=(N+3/2)\hbar\omega$，$N=n_x+n_y+n_z$，$n_x$、$n_y$、$n_z$，$N=0,1,2,\cdots$。它的第一激发能级是三重简并的，即有$|100\rangle$，$|010\rangle$，$|001\rangle$三个态。它们并不都是守恒量$l_z$的本征态。但可以进行适当线性组合构成$|\psi_m\rangle$，使之为$l_z$本征态$l_z|\psi_m\rangle=m\hbar|\psi_m\rangle$，$m=0,\pm1$，其中

$$|\psi_{\pm1}\rangle=\mp\frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle\pm i|010\rangle),$$

$$|\psi_0\rangle=|001\rangle$$

实际解题时，如碰到的能级不简并，则当能量本征值的确定时本征态也就确定。如碰到的能级有简并，而又找到了一个守恒量F，则最方便的办法是要求能量本征态同时也是守恒量F的本征态，用F的本征值来区分诸简并态。在更复杂的情况下，还要更多的守恒量才能把诸简并态区分开来。

例6　两个非全同的自旋为1/2的粒子，彼此有自旋-自旋相互作用，$H=A\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2$（$A$为实常数）。

(a) 求能量本征值与本征态。

首先，体系的总自旋$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2$是守恒量，$[\boldsymbol{S},H]=0$由于$S_x$、$S_y$、$S_z$不对易，体系的能级一般是简并的。其次，$H=A\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2=\frac{A}{2}\left(\boldsymbol{S}^2-\frac{3}{2}\hbar^2\right)$，所以$H$与$\boldsymbol{S}^2$不独立。所以除了$H$(或$\boldsymbol{S}^2$)之外，还要找其它守恒量。最自然的选择是选（$H$，$S_z$）或($\boldsymbol{S}^2$，$S_z$)，即利用守恒量$S_z$的本征值$M\hbar$来区分诸简并态。事实上，利用角动量代数的理论，可立即写出能量本征值和本征态。

$$E_S=\frac{A\hbar^2}{2}\left[S(S+1)-\frac{3}{2}\right],$$

$S=0$，不简并，$E_0=-\dfrac{3}{4}A\hbar^2$，本征态$\chi_{00}$(单态)，

$S=1$，3重简并，$E_3=\dfrac{A\hbar^2}{4}$，本征态χ_{1M}(三重态)，

$$M=0,\pm1,$$

(b) 设初始时刻一个粒子自旋向上，一个自旋向下，即$\chi(t=0)=\alpha(1)\beta(2)$，它是$S_z$的本征态($M=0$)，但不是$H$(或$\boldsymbol{S}^2$)的本征态，即非定态。为了求$\chi(t)$，最方便的办法是用定态来展开，即(注意$S_z$为守恒量！)

$$\chi(0)=\alpha(1)\beta(2)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{00}+\chi_{10}),$$

所以

$$\chi(t)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\chi_{00}e^{i\frac{3}{4}A\hbar t}+\chi_{10}e^{-\frac{i}{4}A\hbar t}\right]。$$

(c) 若H改为

$$H=A\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2+Bs_{1z}+Cs_{2z}\qquad(A、B、C\text{实常数})$$

$$=\frac{A}{2}\left(\boldsymbol{S}^2-\frac{3}{2}\hbar^2\right)+\frac{1}{2}(B+C)(s_{1z}+s_{2z})$$

$$+\frac{1}{2}(B-C)(s_{1z}-s_{2z}),$$

则$\boldsymbol{S}^2$不再是守恒量，但S_z仍然是，此外无其它独立的守恒量(注意s_{1z}，s_{2z}，$s_{1z}-s_{2z}$都不是守恒量)，所以能级一般不简并。S_z可能取值为0，±1。

对于$S_z=\pm1$，$E=\dfrac{A\hbar^2}{4}\pm\dfrac{1}{2}(B+C)\hbar$，两能级不简并，而$S_z$又为守恒量，$S_z$的本征态也是$H$的本征态，它们是$\chi_{11}=\alpha(1)\alpha(2)$，$\chi_{1,-1}=\beta(1)\beta(2)$，$(s_{1z}-s_{2z})\chi_{\pm1}=0$。

对于$S_z=0$，情况要复杂一些，不但$\alpha(1)\beta(2)$、$\alpha(2)$

$\beta(1)$不是H本征态，而且S_z本征态$\chi_{10}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$与$\chi_{00}=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$也不是$H$本征态，$H$本征态是它们的线性叠加，能量本征值分别为$E=-\frac{1}{4}A\hbar^2\pm\frac{\hbar}{2}\sqrt{A^2\hbar^2+(B-C)^2}$。

例 5 三个非全同的自旋为$\frac{1}{2}$的粒子，$H=A\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2+B(\boldsymbol{s}_2\cdot\boldsymbol{s}_3+\boldsymbol{s}_3\cdot\boldsymbol{s}_1)$，（$A$，$B$为实常数），求能量本征值与本征态。

令

$$\boldsymbol{S}_{12}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2,\quad \boldsymbol{S}=\boldsymbol{s}_1+\boldsymbol{s}_2+\boldsymbol{s}_3,$$

容易证明$[\boldsymbol{S},H]=0$，由此可判明体系能级一般有简并。注意，$[\boldsymbol{S}_{12},H]\neq 0$，但$[\boldsymbol{S}_{12}^2,H]=0$，$[\boldsymbol{S}_{12}^2,\boldsymbol{S}]=0$，因此把$H$改写成下式是方便的，

$$\begin{aligned}H&=(A-B)\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2+B(\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2+\boldsymbol{s}_2\cdot\boldsymbol{s}_3+\boldsymbol{s}_3\cdot\boldsymbol{s}_1)\\&=\frac{1}{2}(A-B)\left(\boldsymbol{S}_{12}^2-\frac{3}{2}\right)+\frac{B}{2}\left(\boldsymbol{S}^2-\frac{9}{4}\right),(\text{取}\hbar=1),\end{aligned}$$

其本征值为

$$E=\frac{B}{2}S(S+1)+\frac{1}{2}(A-B)S_{12}(S_{12}+1)-\frac{3}{8}(2A+B),$$

它只依赖于量子数S与S_{12}，而不依赖于S_z本征值M。简并态可以用守恒量完全集$(\boldsymbol{S}_{12}^2,\ \boldsymbol{S}^2,S_z)$的量子数（$S_{12}SM$）来完全区分开来。能级及简并度如下表：

S_{12}	1	1	0
S	3/2	1/2	1/2
E	$A/4+B/2$	$A/4-B$	$-3A/4$
简并度	4	2	2

若 $A=B$，则 E 不再依赖于量子数 S_{12}，但简并态仍可用量子数 (S_{12}, M) 来区分。

练习 求 $H=\kappa l^2+\omega l_z+\lambda l_y$ 的本征值（κ，ω，λ 为实常数），l 是轨道角动量。

11.3 自旋 1/2 粒子在中心力场中的本征值问题

（1）非相对论情况

哈密顿量为

$$H=\frac{\boldsymbol{p}^2}{2\mu}+V(r)+\xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{\boldsymbol{l}^2}{2\mu r^2}+V(r)+\xi(r)\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}, \qquad (1)$$

其中

$$\xi(r)=\frac{1}{2\mu^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r},$$

容易证明

$[\boldsymbol{l}, H]\neq 0$，即 $\boldsymbol{l}$ 不是守恒量，但

$[\boldsymbol{l}^2, H]=0$，$\boldsymbol{l}^2$ 为守恒量，

令 $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$，易证 $[\boldsymbol{j}, H]=0$，即 j_x，j_y，j_z 均为守恒量，但它们彼此不对易，所以能级一般是简并的。注意，虽然 $[\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}, H]=0$，$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}$ 也是守恒量，但 $\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{l}=\frac{1}{2}\left[\boldsymbol{j}^2-\boldsymbol{l}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right]$，它并不是独立的。所以守恒量完全集通常选为 $(H, \boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{j}^2, j_z)$。即令

$$\psi(r, \theta, \varphi, s_z)=\frac{\chi(r)}{r}\phi_{ljm_j}(\theta, \varphi, s_z). \qquad (2)$$

ϕ_{ljm} 为 (l^2, j^2, j_z) 的共同本征态. 代入 $H\psi = E\psi$, 可得到径向方程

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}+V(r)\right.$$

$$\left.+\frac{\hbar^2}{2}\xi(r)[j(j+1)-l(l+1)-3/4]\right\}\chi(r)=E\chi(r) \quad (3)$$

再利用束缚态边条件求出能量本征值 E, 它依赖于 j、l 及径向量子数 n_r ($n_r=0, 1, 2, \cdots$), 记为 $E_{n_r lj}$, 相应的波函数为 $\frac{1}{r}\chi_{n_r lj}\phi_{ljm}$, 能级简并度为 $(2j+1)$. 给定 j 时, $l=j\pm 1/2$.

(2) 相对论情况 哈密顿量为

$$H=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+mc^2\beta+V(r) \quad (4)$$

$\boldsymbol{\alpha}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ 及 β 满足下列代数关系.

$$\alpha_i^+=\alpha_i, \quad \beta^+=\beta, \quad (5)$$

$$\frac{1}{2}(\alpha_i\alpha_k+\alpha_k\alpha_i)=\delta_{ik}, \quad \beta\alpha_i+\alpha_i\beta=0, \quad \beta^2=1$$

利用此关系可以证明

$$[\boldsymbol{l}, H]=i\hbar c(\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p})\neq 0 \quad (6)$$

但可引进算子 Σ, 满足

$$[\boldsymbol{\Sigma}, \beta]=0,$$

$$[\Sigma_i, \alpha_j]=2i\,\varepsilon_{ijk}\alpha_k \quad , \quad (7)$$

由此可证明

$$[\boldsymbol{\Sigma}, H]=-2ic\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p} \quad (8)$$

因此 $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}$ 满足

$$[\boldsymbol{j}, H]=0, \quad (9)$$

即 $\boldsymbol{j}$ 为守恒量.

但与非相对论情况不同, $\boldsymbol{l}^2$ 不是守恒量.

$$[\boldsymbol{l}^2, H] = c[\boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] = c\boldsymbol{l}\cdot[\boldsymbol{l}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] + c[\boldsymbol{l}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]\cdot\boldsymbol{l}$$
$$= \mathrm{i}\hbar c[\boldsymbol{l}\cdot(\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p}) + (\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{l}] \neq 0 \tag{10}$$

按照

$$\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l} = \boldsymbol{j}^2 - \boldsymbol{l}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2, \tag{11}$$

又可判断 $\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}$ 也不是守恒量。但可以证明

$$\hbar\hat{K} = \beta(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l} + \hbar) \tag{12}$$

是守恒量，因为

$$[\hbar\hat{K}, H] = [\hbar\hat{K}, c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]$$
$$= c[\beta\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] + \hbar c[\beta, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]$$
$$= c\beta[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]_{+} + 2\hbar c\beta\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} \quad \text{利用} \beta\boldsymbol{\alpha} = -\boldsymbol{\alpha}\beta$$

但

$$(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{p} + \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}) = \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p}),$$
$$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}) = \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}),$$

所以

$$[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]_{+} = \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}\times\boldsymbol{l}) = -2\hbar\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}, \tag{13}$$

从而

$$[\hbar\hat{K}, H] = 0, \tag{14}$$

守恒量 $\hat{K}$ 的本征值可如下求出，

$$\hbar^2\hat{K}^2 = (\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l})^2 + 2\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l} + \hbar^2,$$

但

$$(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l})^2 = \boldsymbol{l}^2 + \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{l}\times\boldsymbol{l}) = \boldsymbol{l}^2 - \hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l},$$

所以

$$\hbar^2\hat{K}^2 = \boldsymbol{l}^2 + \hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l} + \hbar^2$$
$$= \boldsymbol{j}^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 \to \left[j(j+1) + \frac{1}{4}\right]\hbar^2 = \left(j + \frac{1}{2}\right)^2\hbar^2, \tag{15}$$

所以

$$K = \pm(j + 1/2) = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots, \tag{16}$$

如何用$\hat{K}$来表示$H=c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+mc^2\beta+V(r)$？注意，$\hat{K}$与径向坐标无关，只有$\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}$与$\hat{K}$有关。为此，定义

$$\alpha_r=\frac{1}{r}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r}), \tag{17}$$

易知

$$\alpha_r^2=1,$$

所以，α_r本征值为± 1，

这样

$$\begin{aligned}\alpha_r(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})&=\frac{1}{r}(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})\\&=\frac{1}{r}\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}+\mathrm{i}\frac{1}{r}\boldsymbol{\Sigma}\cdot(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\\&=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\mathrm{i}}{r}\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}\\&=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\mathrm{i}\hbar}{r}+\frac{\mathrm{i}\hbar}{r}\beta\hat{K}\end{aligned}$$

（利用了$\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l}=\hbar\beta\hat{K}-\hbar$）

$$=\hat{p}_r+\frac{\mathrm{i}\hbar}{r}\beta\hat{K},$$

其中$\hat{p}_r$为径向动量

$$\hat{p}_r=-\mathrm{i}\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\right)=\hat{p}_r^+, \tag{18}$$

因此

$$\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}=\alpha_r^2(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})=\alpha_r\left(\hat{p}_r+\frac{\mathrm{i}\hbar}{r}\beta\hat{K}\right), \tag{19}$$

$$H=c\alpha_r\hat{p}_r+\frac{\mathrm{i}\hbar c}{r}\alpha_r\beta\hat{K}+mc^2\beta+V(r) \tag{20}$$

求解H的本征方程时，要求本征态同时也是$\hat{K}$的本征态，则立刻得出径向方程。在一定边条件下可求出能量本征值，它只依赖于$|K|$的本征值（见(36)式）。

电子的自旋和角度部分波函数并不能由K本征值完全定下来，因为还有简并。可证明*

$$[\hbar\hat{K},\ \boldsymbol{j}]=0 \tag{21}$$

这样，我们可以求（$\hat{K}$，$\boldsymbol{j}^2$，j_z）的共同本征态。

为此，利用($\boldsymbol{j}^2$，j_z)的二分量共同本征函数，

$$\begin{aligned}\phi^{A}_{jm_j}&=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\begin{pmatrix}\sqrt{l+m+1}\ Y_{lm}\\ \sqrt{l-m}\,Y_{lm+1}\end{pmatrix},\\ \phi^{B}_{jm_j}&=\frac{1}{\sqrt{2l+3}}\begin{pmatrix}-\sqrt{l-m+1}\ Y_{l+1m}\\ \sqrt{l+m+2}\ Y_{l+1m+1}\end{pmatrix},\\ &\qquad l+1=j+1/2,\end{aligned} \tag{22}$$

它们相应的$\boldsymbol{j}^2$本征值为$j(j+1)\hbar^2$，j_z本征值为$m_j\hbar$（$m_j=m+1/2$）。

ϕ^A与ϕ^B的不同只在于其空间反射下的性质（宇称分别为$(-)^l$和$(-)^{l+1}$）。利用$\hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}=\boldsymbol{j}^2-\boldsymbol{l}^2-\frac{3}{4}\hbar^2$，容易证明$\phi^A$，$\phi^B$也是$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}$的本征态：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}\ \phi^{A}_{jm_j}&=(j-1/2)\hbar\phi^{A}_{jm_j}\\ \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}\ \phi^{B}_{jm_j}&=-\left(j+\frac{3}{2}\right)\hbar\phi^{B}_{jm_j}\end{aligned} \tag{23}$$

利用

$$\hbar\hat{K}=\begin{pmatrix}\hbar+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l} & 0\\ 0 & -\hbar-\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}\end{pmatrix}, \tag{24}$$

即可证明

$$\phi_1=\begin{pmatrix}c_1\ \phi^{A}_{jm_j}\\ c_2\ \phi^{B}_{jm_j}\end{pmatrix},\qquad \phi_2=\begin{pmatrix}c_1\ \phi^{B}_{jm_j}\\ c_2\ \phi^{A}_{jm_j}\end{pmatrix}, \tag{25}$$

（c_1，c_2任意常系数）

---

* 考虑到$\hbar\hat{K}$定义及$[\boldsymbol{\Sigma},\beta]=0$，只需证明$[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l},\boldsymbol{j}]=0$即可，而$[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l},\boldsymbol{l}]=-i\hbar\boldsymbol{\Sigma}\times\boldsymbol{l}$，$[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{l},\boldsymbol{\Sigma}]=2i\boldsymbol{\Sigma}\times\boldsymbol{l}$，证毕。

是$\hbar\hat{K}$本征函数，即

$$\hat{K}\phi_1=(j+1/2)\phi_1,\quad \hat{K}\phi_2=-(j+1/2)\phi_2 \tag{26}$$

所以ϕ_1与ϕ_2都是($\hat{K}$, j^2, j_z)的共同本征函数。这样，(H, $\hat{K}$, j^2, j_z)的共同本征态可表为*

$K=j+1/2$,

$$\psi=\begin{pmatrix}\phi^A_{jm}\ f(r)\\ \phi^B_{jm}\ g(r)\end{pmatrix}\overset{令}{=\!=}\begin{pmatrix}\phi^A_{jm}\dfrac{F(r)}{r}\\ \mathrm{i}\,\phi^B_{jm}\dfrac{G(r)}{r}\end{pmatrix}, \tag{27}$$

$K=-(j+1/2)$,

$$\psi=\begin{pmatrix}\phi^B_{jm}\ f(r)\\ \phi^A_{jm}\ g(r)\end{pmatrix}\overset{令}{=\!=}\begin{pmatrix}\phi^B_{jm}\dfrac{F(r)}{r}\\ \mathrm{i}\,\phi^A_{jm}\dfrac{G(r)}{r}\end{pmatrix} \tag{28}$$

利用

$$\alpha_r=\begin{pmatrix}0 & \sigma_r\\ \sigma_r & 0\end{pmatrix},\quad \sigma_r=\frac{1}{r}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{\sigma}),$$

以及

$$\sigma_r\phi^A_{jm}=-\phi^B_{jm},\quad \sigma_r\phi^B_{jm}=-\phi^A_{jm},$$

可得

$$\alpha_r\begin{pmatrix}\phi^A_{jm}\dfrac{F(r)}{r}\\ \mathrm{i}\,\phi^B_{jm}\dfrac{G(r)}{r}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\phi^A_{jm}\dfrac{-\mathrm{i}G(r)}{r}\\ \mathrm{i}\,\phi^B_{jm}\dfrac{\mathrm{i}F(r)}{r}\end{pmatrix} \tag{29}$$

因此，如把角度部分和自旋部分波函数撇开，则α_r对径向波函数的作用相当于

$$F\to-\mathrm{i}G,\quad G\to\mathrm{i}F,$$

---

* 这样，$F(r)$、$G(r)$为实函数

所以

$$\alpha_r \sim \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \tag{30}$$

类似地，

$$\alpha_r \beta = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_r \\ \sigma_r & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\sigma_r \\ \sigma_r & 0 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_r \beta \begin{pmatrix} \phi^{A}_{jm} \dfrac{F(r)}{r} \\ \mathrm{i}\, \phi^{B}_{jm} \dfrac{G(r)}{r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^{A}_{jm} \dfrac{\mathrm{i}\, G(r)}{r} \\ \mathrm{i}\, \phi^{B}_{jm} \dfrac{\mathrm{i} F(r)}{r} \end{pmatrix} .$$

$\alpha_r \beta$ 的作用相当于 $F \to \mathrm{i}G$，$G \to \mathrm{i}F$。

所以

$$\alpha_r \beta \sim \begin{pmatrix} 0 & \mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix} \tag{31}$$

如取 $\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$，则(30)式与(31)式是不矛盾的。因此径向方程可表为

$$\left(c\alpha_r \hat{p}_r + \frac{\mathrm{i}\hbar c K}{r} \alpha_r \beta + mc^2 \beta + V(r) - E \right) \begin{pmatrix} F(r)/r \\ G(r)/r \end{pmatrix} = 0 , \tag{32}$$

其中

$\alpha_r = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}$，$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$。再利用

$$\hat{p}_r \frac{F(r)}{r} = -\mathrm{i}\hbar \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}r}, \tag{33}$$

可得

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}r}-\frac{K}{r}F=\left[\frac{mc^2+E}{\hbar c}-\frac{V(r)}{\hbar c}\right]G,\qquad (3$$

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}r}+\frac{K}{r}G=\left[\frac{mc^2-E}{\hbar c}+\frac{V(r)}{\hbar c}\right]F.$$

再利用束缚态边条件即可求出能量本征值，例如对于氢原子，

$$V(r)=-\frac{e^2}{r},\qquad (3$$

可求出束缚态能级为

$$E_{n'K}=mc^2\left[1+\frac{\alpha^2}{(n'+\sqrt{K^2-\alpha^2})^2}\right]^{-1/2},\quad n'=0,1,2,\cdots$$

$$\alpha=e^2/\hbar c\approx 1/137\ (\text{精细结构常数})\qquad (3$$

将上式展开成α^2的幂级数，并令

$$n=n'+|K|=1,2,3,\cdots,(\text{主量子数})\qquad (37)$$

则可得

$$\frac{E_{nK}}{mc^2}=1-\frac{\alpha^2}{2n^2}-\frac{\alpha^4}{2n^4}\left(\frac{n}{|K|}-\frac{3}{4}\right)+\cdots$$

$$=1-\frac{\alpha^2}{2n^2}\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)+\cdots\right]\quad (38)$$

把E_{nK}改记为E_{nj}，上式可改写成

$$E_{nj}-mc^2=-\frac{e^2}{2a}\cdot\frac{1}{n^2}\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2}-\frac{3}{4}\right)+\cdots\right],\quad (3$$

$$a=\hbar^2/me^2\quad (\text{Bohr半径})$$

上式右边方括号中第一项即Bohr给出的氢原子能级，第二项是最低级的相对论修正。

对于给定n，

$$|K|=1,2,\cdots,\ n,$$
$$j=|K|-1/2=1/2,3/2,\ \cdots,\ n-1/2,\qquad (40)$$

对于

$$K = j + 1/2, \quad l = j - 1/2,$$
$$K = -(j + 1/2), \quad l = j + 1/2, \tag{41}$$

这里 l 是波函数的大分量（即(27)，(28)式中含有 $F(r)$ 的分量）中的球谐函数的阶，是一个近似好量子数。例：

$n=4$, K	$+1$	-1	$+2$	-2	$+3$	-3	$+4$ *
j	$1/2$		$3/2$		$5/2$		$7/2$
l	0	1	1	2	2	3	3
光谱符号	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$

11.4 守恒量在散射问题中的应用

与求解能量本征态问题相比，在处理散射问题时，守恒量的应用还要来得重要，它在概念上是至关紧要的。下面以无自旋粒子在中心力场中的散射为例。此时，轨道角动量为守恒量，

$$[\boldsymbol{l}, H] = 0 \tag{1}$$

在处理能量本征态问题时，常选择它同时也是 $(\boldsymbol{l}^2, l_z)$ 的共同本征态。但在散射理论中，入射粒子通常用平面波描述，取入射方向为 z 轴，则

$$\psi_i = e^{ikz}, \tag{2}$$

它是能量和动量的本征态，

$$E = \hbar^2 k^2/2\mu, \quad p_x = p_y = 0, \quad p_z = \hbar k, \tag{3}$$

可惜动量并非守恒量，

$$[\boldsymbol{p}, H] = [\boldsymbol{p}, V(r)] \neq 0, \tag{4}$$

此外，ψ_i 还是守恒量 l_z 的本征态（本征值为 0），但不是守恒量 $\boldsymbol{l}^2$ 的本征态（注意，$[\boldsymbol{l}^2, \boldsymbol{p}] \neq 0$），而是 $\boldsymbol{l}^2$ 本征态的叠加。这

---

* $n_r = 0$，K 只取正值

表现在e^{ikz}的展开式中

$$e^{ikz}=e^{ikr\cos\theta}=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta)$$

$$=\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\cdot i^l j_l(kr)Y_{l0}(\theta)$$

$$\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,i^l\cdot\frac{1}{2ikr}[e^{i(kr-l\pi/2)}$$

$$-e^{-i(kr-l\pi/2)}]Y_{l0}(\theta) \tag{5}$$

实质上这就是动量本征态按能量和角动量（H，l^2，l_z）共同本征态的展开，只不过因为e^{ikz}已经是能量和l_z的本征态（$l_z=0$即$m=0$），所以展开式中只对l^2本征态求和。在散射问题中把入射波按守恒量的本征态进行分解是十分必要的。这样得出的分波在中心力场中的影响可以分开来一个一个处理（分波法），使问题化简。

由于受到$V(r)$的影响，波函数可以表为

$$\psi=\sum_{l=0}^{\infty}R_l(kr)Y_{l0}(\theta), \tag{6}$$

（显然，若$V(r)=0$，则$R_l(kr)\sim j_l(kr)$），代入Schrodinger方程之后，不同l分波可以分离，各自满足一定的径向方程。在一定边条件下(见(17)式)求解各分波的径向方程，则散射问题就解决了。设散射波记为ψ_{sc}，即在散射过程中

$$e^{ikz}(\text{入射波})\to\psi=e^{ikz}+\psi_{sc}, \tag{7}$$

则

$$\psi_{sc}=\psi-e^{ikz},$$

我们感兴趣的是 ψ_{sc} 在 $r\to\infty$ 的渐近行为。令

$$\psi_{sc}\xrightarrow{r\to\infty} f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r},\tag{8}$$

则散射截面为

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2,\tag{9}$$

从分波法的观点来考虑，令

$$f(\theta)=\sum_l f_l(\theta),\tag{10}$$

$f_l(\theta)$ 表示 l 分波的散射振幅。于是按(5)式，可看出入射波中的 l 分波

$$\sqrt{4\pi(2l+1)}\ i^l j_l(kr)Y_{l0}(\theta)$$

所相应的散射波为

$$f_l(\theta)\frac{e^{ikr}}{r},$$

按出射波边条件，把 $R_l(kr)$ 写成

$$R_l(kr)=\sqrt{4\pi(2l+1)}\ i^l\cdot\left[j_l(kr)+\frac{a_l}{2}h_l(kr)\right]$$

（入射波）（外行波）

$$\xrightarrow{r\to\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\ i^l[(1+a_l)e^{i(kr-l\pi/2)}$$
$$-e^{-i(kr-l\pi/2)}]/2ikr\tag{11}$$

对于弹性散射，要求

$$|1+a_l|=1\tag{12}$$

所以可以令

$$1+a_l=e^{2i\delta_l},(\delta_l\text{实})\tag{13}$$

于是

$$a_l=e^{2i\delta_l}-1=2ie^{i\delta_l}\sin\delta_l,\tag{14}$$

l 分波相应的散射波的渐近式为

$$\sqrt{4\pi(2l+1)}\, i^l \cdot \frac{a_l}{2ikr} e^{i(kr-l\pi/2)} Y_{l0}(\theta)$$

$$=\sqrt{4\pi(2l+1)}\ \frac{e^{i\delta_l}\sin\delta_l}{kr} e^{ikr} Y_{l0}(\theta)$$

$$=(2l+1)e^{i\delta_l}\frac{\sin\delta_l}{k}P_l(\cos\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$$

所以，

$$f_l(\theta)=\frac{2l+1}{k}e^{i\delta_l}\sin\delta_l\,P_l(\cos\theta),\tag{15}$$

其中相移δ_l由求解径向方程

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}rR_l+\left[\frac{\hbar^2}{2\mu}(E-V(r))-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_l=0\tag{16}$$

以及边条件定出。按(13)式，当$r\to\infty$，

$$R_l(kr)\propto e^{2i\delta_l}e^{i(kr-l\pi/2)}-e^{-i(kr-l\pi/2)}$$

$$\propto\sin(kr-l\pi/2+\delta_l),\tag{17}$$

此即确定δ_l的边条件。

11.5 自旋1/2粒子的散射

对于自旋为$\frac{1}{2}$粒子的散射，仍然可以按分波法的精神来处理，即把入射波按守恒量完全集的本征态展开(分波)，然后分别求出各分波的散射振幅(或相移)，从而求出总的散射振幅和截面。在计算中要考虑粒子的自旋自由度。下面先分析几个具体例子，然后给出更一般的理论。

例1 低能np散射，只需考虑s波。设np相互作用表为

$$V=V_0(r)+V_\sigma(r)\boldsymbol{s}_n\cdot\boldsymbol{s}_p\tag{1}$$

设入射粒子和靶粒子处于自旋极化状态，入射中子自旋向前（

z轴），质子（靶）自旋向后，即

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_p e^{ikz} \tag{2}$$

容易看出，$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_n + \boldsymbol{s}_p$是守恒量。但初态只是守恒量$S_z$的本征态（$M_S = 0$），而不是守恒量$\boldsymbol{S}^2$的本征态。所以应按（$\boldsymbol{S}^2$，$S_z$）共同本征态（$M_S = 0$取定）展开，

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{00} + \chi_{10}) e^{ikz}, \tag{3}$$

其中

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_p - \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_p \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_n \right], (S = 0, M_S = 0),$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_p + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_p \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_n \right], (S = 1, M_S = 0)$$

由于$\boldsymbol{S}^2$为守恒量，$S = 0$和$S = 1$两部分分波各自独立进行散射，即

$$\begin{aligned} S = 0, \quad & \chi_{00} e^{ikz} \longrightarrow f_1 \chi_{00} \frac{e^{ikr}}{r}, \\ S = 1, \quad & \chi_{10} e^{ikz} \longrightarrow f_3 \chi_{10} \frac{e^{ikr}}{r}, \end{aligned} \tag{4}$$

f_1和f_3分别表示自旋单态和三重态的s波散射振幅，而散射波表为

$$\psi_{sc} \xrightarrow{r \to \infty} \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 \chi_{00} + f_3 \chi_{10}) \frac{e^{ikr}}{r} \tag{5}$$

所以微分散射截面（s波，各向同性）是

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{2}(f_1 \chi_{00} + f_3 \chi_{10})^+ (f_1 \chi_{00} + f_3 \chi_{10}) \\ &= \frac{1}{2}(|f_1|^2 + |f_3|^2) \end{aligned} \tag{6}$$

例 2 同上例，但设 n，p 的自旋极化方向有一个夹角 θ_0，即

$$\psi_i=\begin{pmatrix}\cos\theta_0/2\\ \sin\theta_0/2\end{pmatrix}_n\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_p e^{ikz},\tag{7}$$

（质子自旋向前）

简记为

$$\psi_i=\xi_n\eta_p e^{ikz},$$

与上题不同，这里 ψ_i 并非守恒量 S_z 的本征态，而是 S_z 本征态的叠加。考虑到np作用是标量，（见(1)式），不依赖于 S_z，但与 S^2 有关，或者等价地说，与自旋波函数的交换对称性有关，因此，对入射波采用如下形式的分解是方便的，即

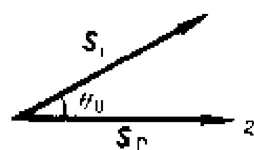


图 11-1

$$\psi_i=(\chi^{(S)}+\chi^{(A)})e^{ikz}\tag{8}$$

$\chi^{(S)}$ 与 $\chi^{(A)}$ 是自旋对称态与反对称态，它们是 S^2 本征态（但不是 S_z 本征态），未归一化。

$$\begin{aligned}\chi^{(S)}&=\frac{1}{2}(\xi_n\eta_p+\xi_p\eta_n),\ \boldsymbol{S}^2=2(\hbar^2),\\ \chi^{(A)}&=\frac{1}{2}(\xi_n\eta_p-\xi_p\eta_n),\ \boldsymbol{S}^2=0\end{aligned}\tag{9}$$

散射波则表为

$$\psi_{sc}\xrightarrow{r\to\infty}(f_1\chi^{(A)}+f_3\chi^{(S)})\frac{e^{ikr}}{r},\tag{10}$$

总截面为

$$\begin{aligned}\sigma_t&=4\pi\,(f_1\chi^{(A)}+f_3\chi^{(S)})^+(f_1\chi^{(A)}+f_3\chi^{(S)})\\ &=4\pi\,(|f_1|^2\chi^{(A)+}\chi^{(A)}+|f_3|^2\chi^{(S)+}\chi^{(S)})\\ &=4\pi\left(|f_1|^2\frac{1}{2}\sin^2(\theta_0/2)+|f_3|^2\frac{1}{2}(1+\cos^2(\theta_0/2))\right)\end{aligned}$$

$$=2\pi\left(|f_1|^2\sin^2(\theta_0/2)+|f_3|^2(1+\cos^2(\theta_0/2))\right) \quad (11)$$

例 3　投影算子方法

引进投影算子来处理散射问题是很方便的。试引进自旋三重态和单态的投影算子

$$P_3=\frac{1}{4}(3+\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p),\ P_1=\frac{1}{4}(1-\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p), \quad (12)$$

显然

$$P_3+P_1=1$$

利用

$$\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p\chi_{00}=-3\chi_{00},\quad \boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p\chi_{1M}=\chi_{1M},(M=0,\pm 1),$$

可得

$$\begin{aligned}&P_3\chi_{1M}=\chi_{1M},\quad P_3\chi_{00}=0,\\&P_1\chi_{00}=\chi_{00},\quad P_1\chi_{1M}=0\end{aligned} \quad (13)$$

还可引进自旋交换算符

$$P_{np}=\frac{1}{2}(1+\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p), \quad (14)$$

这样散射振幅可以表成算子的形式

$$\begin{aligned}\hat{f}=f_3P_3+f_1P_1&=\frac{1}{4}(3f_3+f_1)+\frac{1}{4}(f_3-f_1)\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p\\&=\frac{1}{2}[f_3(1+P_{np})+f_1(1-P_{np})]\end{aligned} \quad (15)$$

显然,

$$\hat{f}\chi(np)=f_3\chi^{(S)}+f_1\chi^{(A)}$$

如取f_1和f_3为实数，则

$$\langle\chi|f^2|\chi\rangle=f_3^2\langle\chi^{(S)}|\chi^{(S)}\rangle+f_1^2\langle\chi^{(A)}|\chi^{(A)}\rangle, \quad (16)$$

乘以4π，即得总截面（见(9)式），所以

$$\sigma_t=4\pi\langle\chi(np)|\hat{f}^2|\chi(np)\rangle, \quad (17)$$

利用Pauli算子的性质，可得

$$\hat{f}^2=\frac{1}{4}(3f_3^2+f_1^2)+\frac{1}{4}(f_3^2-f_1^2)\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p \tag{18}$$

代入(17)式，就很容易算出σ_t。

例如，对于例1，$\chi(np)=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_n\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_p$，可求出$\langle\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p\rangle=-1$，所以

$$\sigma_t=4\pi\langle\hat{f}^2\rangle=2\pi(f_3^2+f_1^2) \tag{19}$$

对于例2，$\chi(n,p)=\begin{pmatrix}\cos\frac{\theta_0}{2}\\ \sin\frac{\theta_0}{2}\end{pmatrix}_n\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_p$，

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{\sigma}_n\cdot\boldsymbol{\sigma}_p\rangle&=\langle\sigma_{nx}\sigma_{px}\rangle+\langle\sigma_{ny}\sigma_{py}\rangle+\langle\sigma_{nz}\sigma_{pz}\rangle\\&=\langle\sigma_{nz}\rangle\langle\sigma_{pz}\rangle\quad(\because\ \langle\sigma_{px}\rangle=\langle\sigma_{py}\rangle=0)\\&=\cos^2\theta_0/2-\sin^2\theta_0/2=\cos\theta_0\end{aligned}$$

所以

$$\langle\hat{f}^2\rangle=\frac{1}{4}(3f_3^2+f_1^2)+\frac{1}{4}(f_3^2-f_1^2)\cos\theta_0,$$

$$\sigma_t=4\pi\langle\hat{f}^2\rangle=\pi(3f_3^2+f_1^2)+\pi(f_3^2-f_1^2)\cos\theta_0. \tag{20}$$

与(11)式是一致的。

自旋$\frac{1}{2}$粒子对中心力场的散射*

自旋$\frac{1}{2}$的粒子在中心力场中，由于受到自旋-轨道耦合作用，$\boldsymbol{l}$不再是守恒量，但$\boldsymbol{l}^2$，$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$为守恒量。所以把入射波按守恒量（$\boldsymbol{l}^2$，$\boldsymbol{j}^2$，$j_z$）的共同本征态展开（分波）是方便的，此时，各分波满足的径向方程可互相分离。在一定的边条件下，求解出径向波函数$R_{lj}(kr)$，即可定出各分波的相移，$\delta_{lj}(j=l\pm1/2$、

* 参阅 R. M. Lepore, *Phys. Rev.*, 79 (1950), 137。

$l\neq 0$，$j=1/2$，$l=0$）。从而可以求出截面等可观测量。

引进投影算子

$$\Pi_l^+=\frac{l+1+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}}{2l+1},\quad \Pi_l^-=\frac{l-\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}}{2l+1} \tag{21}$$

显然

$$\Pi_l^++\Pi_l^-=1,$$

$$\Pi_l^+\left|l,j=l+\frac{1}{2}\right\rangle=\left|l,j=l+\frac{1}{2}\right\rangle,\quad \Pi_l^+\left|l,j=l-\frac{1}{2}\right\rangle=0$$

$$\Pi_l^-\left|l,j=l+\frac{1}{2}\right\rangle=0,\quad \Pi_l^-\left|l,j=l-\frac{1}{2}\right\rangle=\left|l,j=l-\frac{1}{2}\right\rangle \tag{22}$$

所以$\Pi_l^\pm$是把具有轨道角动量l的态中的$j=l\pm\frac{1}{2}$态分别挑选出来的算子。这样入射波可表成

$$\psi_i=e^{ikz}\chi_i=(\Pi_l^++\Pi_l^-)e^{ikz}\chi_i$$

$$\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\frac{i^l}{2ikr}\,\big(e^{i(kr-l\pi/2)}$$

$$-e^{-i(kr-l\pi/2)}\big)(\Pi_l^++\Pi_l^-)Y_{l0}(\theta)\chi_i, \tag{23}$$

相应的散射波为

$$\psi_{sc}\xrightarrow{r\to\infty}\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{4\pi(2l+1)}\,\frac{i^l e^{i(kr-l\pi/2)}}{2ikr}\big[(e^{2i\delta_{l+}}-1)$$

$$\Pi_l^++(e^{2i\delta_{l-}}-1)\Pi_l^-\big]Y_{l0}(\theta)\chi_i, \tag{24}$$

其中，$\delta_{l\pm}=\delta_{lj=l\pm1/2}$分别表示$j=l\pm1/2$分波的相移。令

$$\psi_{sc}\xrightarrow{r\to\infty}M\frac{e^{ikr}}{r}=f(\theta)\chi_i\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{25}$$

$$M=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{k}(e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}\Pi_l^{+}$$

$$+e^{i\delta_{l-}}\cdot\sin\delta_{l-}\Pi_l^{-})Y_{l0}(\theta)\chi_i$$

$$=\frac{\sqrt{4\pi}}{k}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2l+1}}[e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}(l+1+\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l})$$

$$+e^{i\delta_{l-}}\sin\delta_{l-}(l-\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l})]Y_{l0}(\theta)\chi_i$$

$$=\frac{\sqrt{4\pi}}{k}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\{[(l+1)e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}+le^{i\delta_{l-}}\cdot$$

$$\sin\delta_{l-}]+[e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}-e^{i\delta_{l-}}\sin\delta_{l-}]\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}\}Y_{l0}(\theta)\chi_i \tag{26}$$

由于$Y_{l0}(\theta)$与φ角无关，所以

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{l}\,Y_{l0}(\theta)=(\sigma_x l_x+\sigma_y l_y+\sigma_z l_z)Y_{l0}(\theta)$$

$$=i\left(\sigma_x\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}-\sigma_y\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta}\right)Y_{l0}(\theta)$$

$$=-i\frac{\partial}{\partial\theta}Y_{l0}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}), \tag{27}$$

其中

$$\boldsymbol{n}=(-\sin\varphi,\cos\varphi,0)=\left(\cos\left(\varphi+\frac{\pi}{2}\right),\sin\left(\varphi+\frac{\pi}{2}\right),0\right)$$

是xy平面中的单位矢，垂直于$\boldsymbol{k}_0$和$\boldsymbol{k}$，$\dfrac{\boldsymbol{k}_0}{k_0}=(0,0,1)$是入射方向，

$\dfrac{\boldsymbol{k}}{k}=(\sin\theta\sin\varphi,\ \sin\theta\cos\varphi,\cos\theta)$是散射方向（见图11-2），

$\boldsymbol{n}=\boldsymbol{k}_0\times\boldsymbol{k}/|\boldsymbol{k}_0\times\boldsymbol{k}|$。

所以，散射振幅$f(\theta)$表为

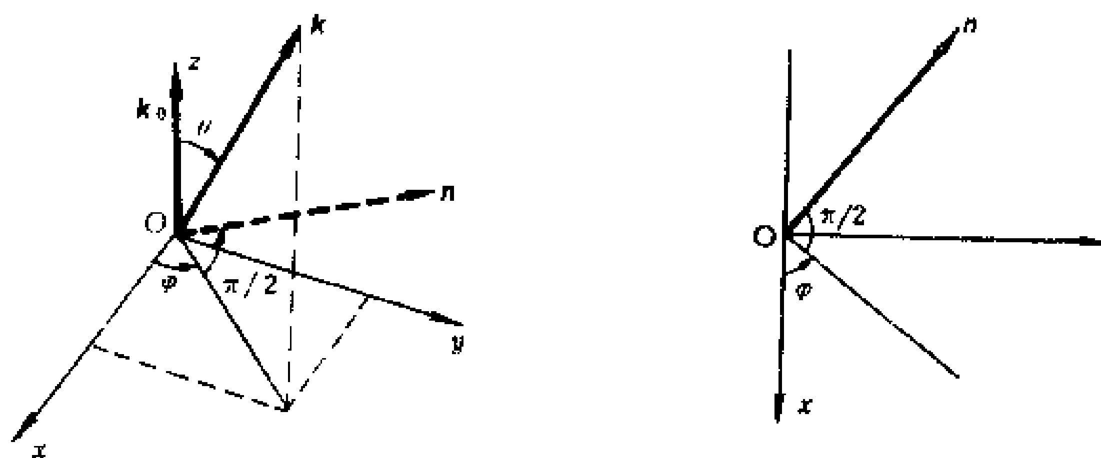


图 11-2

$$f(\theta)=\frac{\sqrt{4\pi}}{k}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\Big\{[(l+1)e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}+l e^{i\delta_{l-}}$$

$$\sin\delta_{l-}]Y_{l0}-i[e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}-e^{i\delta_{l-}}\sin\delta_{l-}]\frac{\partial Y_{l0}}{\partial\theta}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}\Big\}$$

$$=A(\theta)+B(\theta)\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}, \qquad (28)$$

其中

$$A(\theta)=\frac{\sqrt{4\pi}}{k}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{\sqrt{2l+1}}[(l+1)e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}$$

$$+l e^{i\delta_{l-}}\sin\delta_{l-}]Y_{l0}(\theta)$$

$$=\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}[(l+1)e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}+l e^{i\delta_{l-}}\sin\delta_{l-}]P_l(\cos\theta),$$

$$B(\theta)=-\frac{i}{k}\sum_{l=0}^{\infty}[e^{i\delta_{l+}}\sin\delta_{l+}$$

$$-e^{i\delta_{l-}}\sin\delta_{l-}]\frac{\partial}{\partial\theta}P_l(\cos\theta),$$

（若 $\delta_{l+}=\delta_{l-}$，则 $B=0$）。

散射截面为

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)\chi_i|^2=\chi_i^+(A^*+B^*\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})(A+B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\chi_i$$
$$=(|A|^2+|B|^2)+(A^*B+B^*A)(\chi_i,\boldsymbol{\sigma}\chi_i)\cdot\boldsymbol{n},$$
$$(\text{利用了}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})^2=1) \tag{29}$$

令

$$\boldsymbol{p}_i=(\chi_i,\ \boldsymbol{\sigma}\chi_i) \tag{30}$$

表示入射粒子的极化方向，即极化矢量，则

$$\sigma(\theta)=(|A|^2+|B|^2)\left(1+\frac{A^*B+B^*A}{|A|^2+|B|^2}\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{n}\right) \tag{31}$$

散射粒子的极化矢量为*

$$\boldsymbol{p}=(M,\boldsymbol{\sigma}M)/(M,M)$$
$$=\frac{1}{\sigma(\theta)}\{|A|^2\boldsymbol{p}_i+(A^*B+B^*A)\boldsymbol{n}$$
$$-i(A^*B-B^*A)\boldsymbol{p}_i\times\boldsymbol{n}+|B|^2[2(\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{n}-\boldsymbol{p}_i]\} \tag{32}$$

可以看出，即使入射粒子束未极化，($\boldsymbol{p}_i=0$)，在散射后，由于自旋轨道耦合作用，将部分极化，极化矢量为

$$\boldsymbol{p}=\frac{(A^*B+B^*A)}{|A|^2+|B|^2}\boldsymbol{n}=P(\theta)\boldsymbol{n}, \tag{33}$$

$P(\theta)$ 称为极化度，$\boldsymbol{n}$ 为极化矢量。

---

* $(M,M)=|f(\theta)\chi_i|^2=\sigma(\theta)$,

$(M,\boldsymbol{\sigma}M)=\chi_i^+(A^*+B^*\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{\sigma}(A+B\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\chi_i$

$=|A|^2\boldsymbol{p}_i+A^*B\chi_i^+\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\chi_i+B^*A\chi_i^+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{\sigma}\chi_i$

$+|B|^2\chi_i^+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\chi_i$

再利用

$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})=\boldsymbol{n}+i\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{\sigma}$，$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{\sigma}=\boldsymbol{n}-i\boldsymbol{n}\times\boldsymbol{\sigma}$,

$\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})=2\boldsymbol{n}-(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{\sigma}$,

$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})=2(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n})\boldsymbol{n}-\boldsymbol{\sigma}$.

即可得出(32)式。

第十二章　二能级体系

二能级体系是自然界中常见的一种简单体系，例如一个自由电子（或任何自旋为$\frac{1}{2}$具有磁矩的粒子）在外磁场中运动即属于此情况。当此体系受到某种外界作用时，一般说来，其状态将在两能级之间振荡（例如顺磁共振，核磁共振）。自然界中更多的情况是：体系存在两条近简并的能级，而其它能级与它们相距很远，当体系受到外界微扰作用时，体系的状态变化主要在这两个近简并的态所张开的子空间中进行，而其它远离能级的影响可以忽略不计，在此情况下，问题求解就大为简化。以下先举几个简单的实例，然后给出二能级体系的一般处理方法。

12.1　NH_3分子

NH_3分子的空间构形是一个正四面体。分子中的三个H原子处于一个平面内。令x表示N原子离开平面的垂直距离，如图12-1(a)所示。图12-1(b)给出N原子所感受到的位势$V(x)$，在$x=0$处有一个势垒，表示三个H原子对N原子的斥力。在$x=\pm b$处$V(x)$取极小（势能谷），而当$|x|$继续增大时，势能急剧增大。当N原子能量较小时，它主要在势能谷附近运动。但由于势垒穿透效应，N原子有一定几率在两个势能谷之间渗透，即可以往返于两个势能谷之间。

假设在不考虑势垒穿透效应时，两个势能谷中的基态分别用$|1\rangle$和$|2\rangle$表示。对应的能量都是E_0，它们互为镜相反射态，即

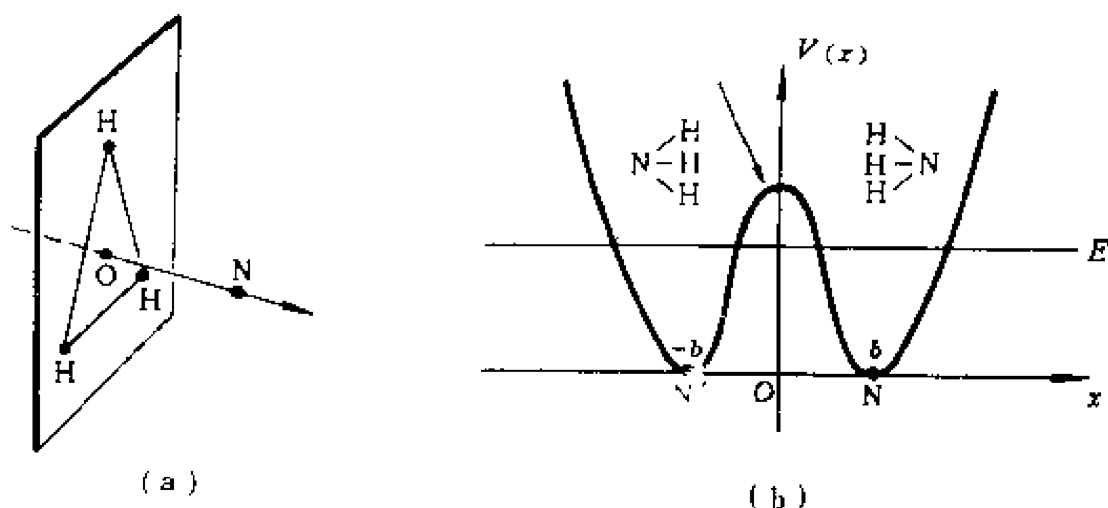


图 12-1

$|1\rangle = P_R|2\rangle$，$|2\rangle = P_R|1\rangle$，P_R表示对三个H原子所在平面的镜相反射，如图12-2。令

$$|1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad |2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \tag{1}$$

则

$$P_R=\begin{pmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{pmatrix} \tag{2}$$

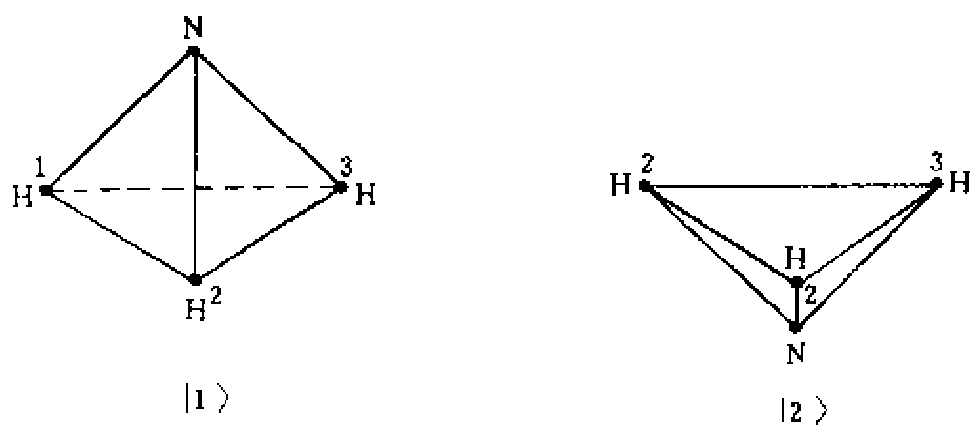


图 12-2

事实上两个状态并非孤立，通过隧道效应两种状态可以耦合起来。首先，作为一个粗糙的定性讨论。设用W表示互相渗透的吸引作用，而 $\langle 1|W|2\rangle = \langle 2|W|1\rangle = -A$(实数)，即在$H_0$表象（以$|1\rangle$和$|2\rangle$为基矢）中，

$$H = H_0 + W = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \tag{3}$$

设体系状态用$|\phi(t)\rangle$表示。在H_0表象中，则用$c_1(t) = \langle 1|\phi(t)\rangle$和$c_2(t) = \langle 2|\phi(t)\rangle$表示。Schrödinger方程表为

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{d}{dt}c_1(t) &= E_0c_1(t) - Ac_2(t), \\ i\hbar\frac{d}{dt}c_2(t) &= E_0c_2(t) - Ac_1(t), \end{aligned} \tag{4}$$

两式相加减，得

$$i\hbar\frac{d}{dt}(c_1+c_2) = E_0(c_1+c_2) - A(c_1+c_2),$$

$$i\hbar\frac{d}{dt}(c_1-c_2) = E_0(c_1-c_2) + A(c_1-c_2)$$

解之，得

$$c_1(t)+c_2(t) = [c_1(0)+c_2(0)]e^{-i(E_0-A)t/\hbar},$$

$$c_1(t)-c_2(t) = [c_1(0)-c_2(0)]e^{-i(E_0+A)t/\hbar},$$

由此可得

$$\begin{aligned} c_1(t) &= \frac{a}{2}e^{-i(E_0-A)t/\hbar} + \frac{b}{2}e^{-i(E_0+A)t/\hbar}, \\ c_2(t) &= \frac{a}{2}e^{-i(E_0-A)t/\hbar} - \frac{b}{2}e^{-i(E_0+A)t/\hbar}, \end{aligned} \tag{5}$$

其中

$$a = c_1(0)+c_2(0), \quad b = c_1(0)-c_2(0) \tag{6}$$

是由初条件决定的。

设$t=0$时，体系处于$|1\rangle$态，即$c_1(0)=1$，$c_2(0)=0$，或$a=b=1$，所以

$$c_1(t)=e^{-iE_0t/\hbar}\cos(At/\hbar),$$
$$c_2(t)=ie^{-iE_0t/\hbar}\sin(At/\hbar), \tag{7}$$

而

$$|\psi(t)\rangle=e^{-iE_0t/\hbar}[\cos(At/\hbar)\,|1\rangle + i\sin(At/\hbar)\,|2\rangle], \tag{8}$$

即NH_3分子处于$|1\rangle$态的几率为

$$P_1(t)=|c_1(t)|^2=\cos^2(At/\hbar),$$

处于$|2\rangle$态的几率为 (9)

$$P_2(t)=|c_2(t)|^2=\sin^2(At/\hbar)$$

在两态之间振荡的周期

$$T=\pi\hbar/A \tag{10}$$

另外一种更方便的处理方法是先把H对角化，然后在以它的本征态为基矢的表象中来处理。令

$$\psi=\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix},$$

则H的本征方程$H\psi=E\psi$表为

$$\begin{pmatrix}E_0 & -A\\-A & E_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix}=E\begin{pmatrix}c_1\\c_2\end{pmatrix} \tag{11}$$

它有非平庸解的条件为

$$\begin{vmatrix}E_0-E & -A\\-A & E_0-E\end{vmatrix}=0$$

解出

$$E_{\rm I}=E_0-A,\quad E_{\rm II}=E_0+A$$

相应的本征解，对于$E_{\rm I}$，$c_1/c_2=1$；对于$E_{\rm II}$，$c_1/c_2=-1$。即相应的归一化本征态分别为

$$|\mathrm{I}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle+|2\rangle),\quad |\mathrm{II}\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle-|2\rangle),\tag{12}$$

如图12-3。设 $t=0$ 时，

$$|\psi(t=0)\rangle=|1\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[|\mathrm{I}\rangle+|\mathrm{II}\rangle],$$

则可立刻写出

$$\begin{aligned}|\psi(t)\rangle&=\frac{1}{\sqrt{2}}[|\mathrm{I}\rangle e^{-i(E_0-A)t/\hbar}+|\mathrm{II}\rangle e^{-i(E_0+A)t/\hbar}]\\&=e^{-iE_0t/\hbar}[|1\rangle\cos(At/\hbar)+i|2\rangle\sin(At/\hbar)],\end{aligned}\tag{13}$$

与（8）式一致。

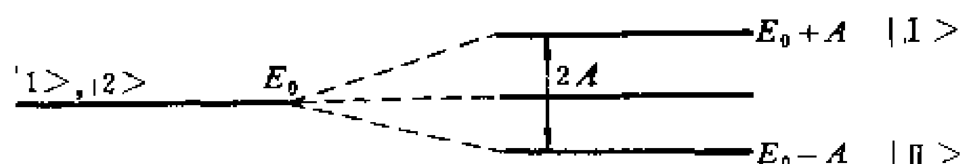


图 12-3

H_0表象（以 $|1\rangle$, $|2\rangle$ 为基矢）与H表象（以 $|\mathrm{I}\rangle$, $|\mathrm{II}\rangle$ 为基矢）之间用下列幺正变换联系：

$$S=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}\tag{14}$$

在此幺正变换下，H在H_0表象中的矩阵变成对角矩阵：

$$SHS^{-1}=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}E_0&-A\\-A&E_0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1&1\\1&-1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}E_0-A&0\\0&E_0+A\end{pmatrix}$$

我们注意到，

$$[P_R,\ H]=0,\tag{15}$$

即P_R是对称性操作，所以可以求H, P_R共同本征态。事实上 $|\mathrm{I}\rangle$ 与 $|\mathrm{II}\rangle$ 就是P_R的本征态，

$$\begin{aligned}P_R|\mathrm{I}\rangle&=|\mathrm{I}\rangle,\\P_R|\mathrm{II}\rangle&=-|\mathrm{II}\rangle,\end{aligned}\tag{16}$$

这是意料中的事，因为H能级无简并，而$[P_R,\ H]=0$，所以H

本征态必为P_R本征态。即在幺正变换S下，P_R同时也变成了对角矩阵，

$$SP_RS^{-1}=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}$$

初始时刻，NH_3处于$|1\rangle$态，它不是定态，而是两个定态$|\mathrm{I}\rangle$和$|\mathrm{II}\rangle$的叠加，所以它将在两个定态之间振荡。其振荡频率正好是能级(E_0+A)与(E_0-A)之间的Bohr频率，$\nu=2A/h$，因此

周期
$$T=\frac{1}{\nu}=\frac{h}{2A}=\frac{\pi\hbar}{A},$$

在任何时刻，测得NH_3处于$|\mathrm{I}\rangle$或$|\mathrm{II}\rangle$态的几率都是$\frac{1}{2}$。这是因为$|\mathrm{I}\rangle$和$|\mathrm{II}\rangle$是守恒量H的本征态，而守恒量的测量几率分布是不随时间变化的（见§9.1）。但如测量NH_3处于$|1\rangle$或$|2\rangle$的几率分布，则随时间周期变化（见(9)式），如图12-4。

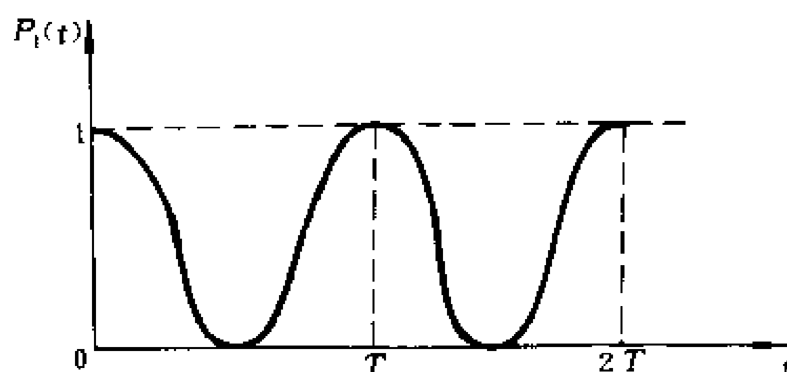


图 12-4

图12-5给出一个经典对比，即耦合摆的振荡。图12-5(a)是静止情况，无量子对应。图12-5(b)是一种不稳定情况，能量将在两个摆之间交换，相当于量子力学中$|\psi(t=0)\rangle=|1\rangle$的情况，而$|1\rangle$不是定态。图12-5 (c)和(d)分别描述同相和反相的稳定

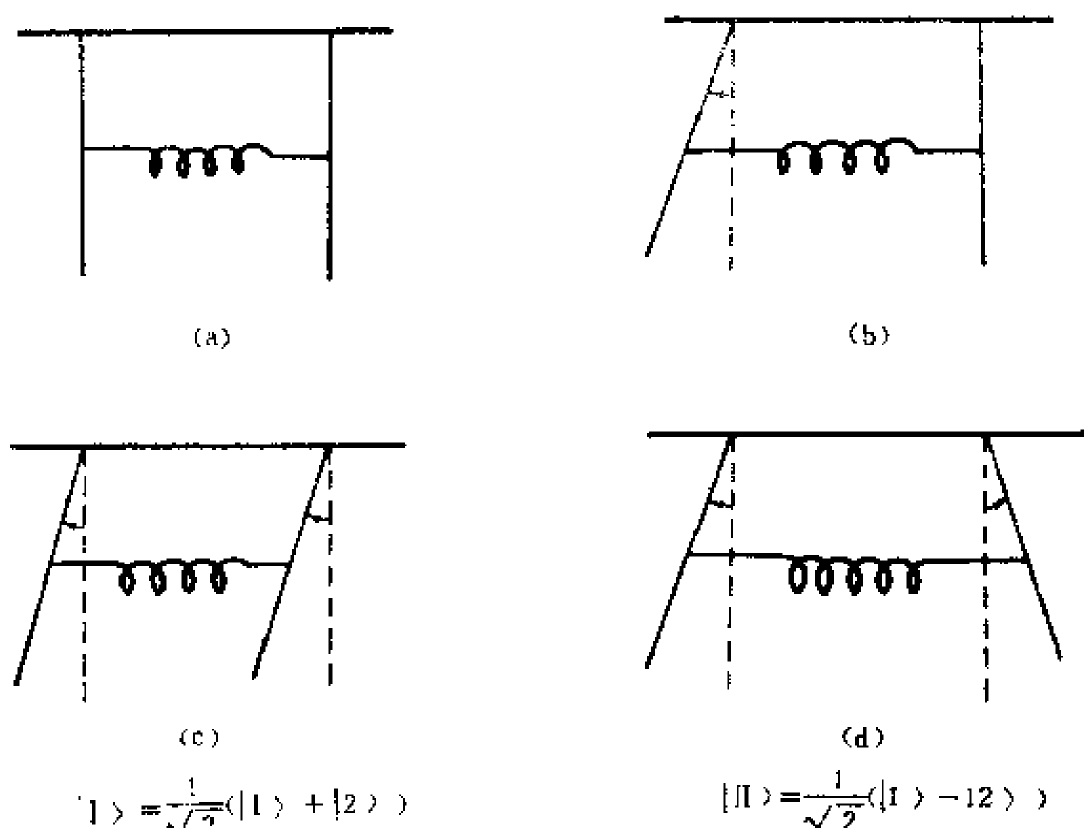


图 12-5

振荡，两个摆之间没有能量交换，相当于量子力学体系分别处于定态 $|\mathrm{I}\rangle$ 和 $|\mathrm{II}\rangle$ 的情况。

NH_3分子是一个极性分子。价电子的分布较靠近N原子，所以NH_3分子具有电偶极矩$\boldsymbol{D}$，$\boldsymbol{D}$指向三个H原子所在平面，如图12-6。考虑把NH_3分子置于外电场$\mathscr{E}$中，则NH_3受到电场作用$H'=-\boldsymbol{D}\cdot\mathscr{E}$。如$\mathscr{E}$沿图12-6所示方向，对于态 $|1\rangle$，$H'=D\mathscr{E}$，对于态 $|2\rangle$，$H'=-D\mathscr{E}$。NH_3的哈密顿量（在H_0表象中）表为

$$H=\begin{pmatrix} E_0+D\mathscr{E} & -A \\ -A & E_0-D\mathscr{E} \end{pmatrix} \tag{17}$$

显然，

$$[P_R,\ H]\neq 0, \tag{18}$$

即由于外加电场，NH_3的镜相反射对称性被破坏。

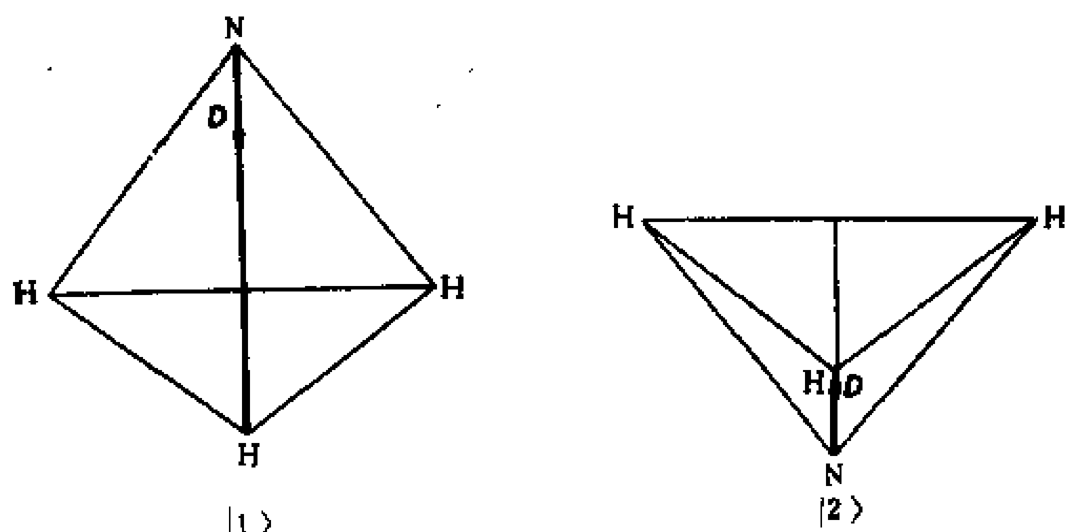


图 12-6

如所加外电场与时间无关，我们可以求H的本征值和本征态。在以 $|\mathrm{I}\rangle$ 和 $|\mathrm{II}\rangle$ 为基矢的表象中，H矩阵表为

$$H=S\begin{pmatrix} E_0+D\mathscr{E} & -A \\ -A & E_0-D\mathscr{E} \end{pmatrix}S^{-1}=\begin{pmatrix} E_0-A & D\mathscr{E} \\ D\mathscr{E} & E_0+A \end{pmatrix}, \tag{19}$$

本征值为

$$E=E_0\pm\sqrt{A^2+D^2\mathscr{E}^2} \tag{20}$$

如所加电场$\mathscr{E}(t)$随时间变化，设

$$|\psi(t)\rangle=c_{\mathrm{I}}(t)\,|\mathrm{I}\rangle+c_{\mathrm{II}}(t)\,|\mathrm{II}\rangle, \tag{21}$$

则Schrodinger方程表为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} c_{\mathrm{I}} \\ c_{\mathrm{II}} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} E_0-A & D\mathscr{E} \\ D\mathscr{E} & E_0+A \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_{\mathrm{I}} \\ c_{\mathrm{II}} \end{pmatrix},$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_{\mathrm{I}}=(E_0-A)c_{\mathrm{I}}+D\mathscr{E}(t)c_{\mathrm{II}}, \tag{22a}$$

$$i\hbar\dot{c}_{\text{II}} = D\mathscr{E}(t)c_{\text{I}} + (E_0 + A)c_{\text{II}} \tag{22b}$$

如设想$\mathscr{E}(t)=0$，则立刻看出

$$c_{\text{I}}(t) = a\mathrm{e}^{-i\omega_{\text{I}}t}, \quad c_{\text{II}}(t) = b\mathrm{e}^{-i\omega_{\text{II}}t}, \tag{23}$$

其中

$$\omega_{\text{I}} = (E_0 - A)/\hbar, \quad \omega_{\text{II}} = (E_0 + A)/\hbar,$$

而a，b与时间无关，由初条件决定。如所加电场$\mathscr{E}(t)$随时间变化，但强度较弱，($D\mathscr{E} \ll A$)，则可以期望$a(t)$，$b(t)$只是随时间缓慢变化的函数。(23)式代入（22）式，得

$$\dot{a} = -\frac{i}{\hbar}D\mathscr{E}(t)b(t)\mathrm{e}^{-i\omega_0 t},$$

$$\dot{b} = -\frac{i}{\hbar}D\mathscr{E}(t)a(t)\mathrm{e}^{i\omega_0 t}, \tag{24}$$

其中

$$\omega_0 = (\omega_{\text{II}} - \omega_{\text{I}}) = 2A/\hbar \tag{25}$$

给定$a(0)$，$b(0)$和$\mathscr{E}(t)$，即可求解出$a(t)$和$b(t)$，而$|a(t)|^2$和$|b(t)|^2$分别代表NH_3处于$|\text{I}\rangle$和$|\text{II}\rangle$态的几率。例如，设

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0\cos\omega t = \frac{1}{2}\mathscr{E}_0(\mathrm{e}^{i\omega t} + \mathrm{e}^{-i\omega t}), \tag{26}$$

则

$$\begin{aligned}
\dot{a} &= -\frac{i}{2\hbar}D\mathscr{E}_0(\mathrm{e}^{i(\omega-\omega_0)t} + \mathrm{e}^{-i(\omega+\omega_0)t})b(t), \\
\dot{b} &= -\frac{i}{2\hbar}D\mathscr{E}_0(\mathrm{e}^{i(\omega+\omega_0)t} + \mathrm{e}^{-i(\omega-\omega_0)t})a(t)
\end{aligned} \tag{27}$$

此方程的求解比较繁琐。但如假设$a(t)$，$b(t)$随时间变化很缓慢（与$\mathrm{e}^{i\omega_0 t}$相比）则在振荡中对时间求平均后为零，除非$\omega \sim \omega_0$情况（$\mathrm{e}^{-i(\omega-\omega_0)t}$变化缓慢）。此时（27）式近似表为

$$\dot{a} = -\frac{i}{2\hbar} D \mathscr{E}_0 e^{i(\omega-\omega_0)t} b(t),$$
$$\dot{b} = -\frac{i}{2\hbar} D \mathscr{E}_0 e^{-i(\omega-\omega_0)t} a(t) \tag{28}$$

此方程可严格求解，为简单起见，下面只给出$\omega=\omega_0$（共振）情况下的解。此时（28）式可写成

$$\dot{a} = -\frac{iD\mathscr{E}_0}{2\hbar} b, \quad \dot{b} = -\frac{iD\mathscr{E}_0}{2\hbar} a \tag{29}$$

两式分别相加，相减，

$$\dot{a} + \dot{b} = -i\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}(a+b),$$
$$\dot{a} - \dot{b} = i\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}(a-b), \tag{30}$$

容易解出

$$a(t)+b(t) = [a(0)+b(0)]e^{-i\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t},$$

$$a(t)-b(t) = [a(0)-b(0)]e^{i\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t},$$

从而

$$a(t) = a(0)\cos\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right) + ib(0)\sin\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right),$$
$$b(t) = b(0)\cos\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right) - ia(0)\sin\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right) \tag{31}$$

设$a(0)=1$、$b(0)=0$，则

$$a(t) = \cos\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right), \quad b(t) = -i\sin\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right)$$

NH_3处于$|\mathrm{I}\rangle$态的几率为

$$P_{\mathrm{I}}(t)=\cos^2\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right),$$

处于 $|\mathrm{II}\rangle$ 态的几率为 (32)

$$P_{\mathrm{II}}(t)=\sin^2\left(\frac{D\mathscr{E}_0}{2\hbar}t\right)$$

振荡周期

$$T=\frac{2\pi\hbar}{D\mathscr{E}_0} \tag{33}$$

实际的NH_3分子当然不是一个单纯的二能级体系，但其能谱中包括许多组近简并的二能级。这可以从粒子在具有双谷的位势中的能谱来说明（见图12-1）。为简化求解，$V(x)$用下列方位阱来代替（图12-7），即

$$V(x)=\begin{cases} V_0, & |x|<(b-a/2), \\ 0, & (b-a/2)<|x|<\left(b+\dfrac{a}{2}\right), \\ \infty, & |x|>(b+a/2) \end{cases} \tag{34}$$

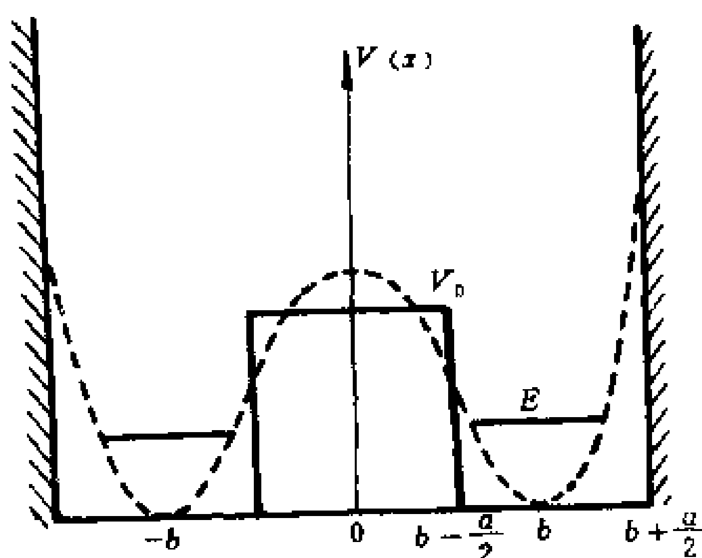


图 12-7

考虑到$V(x)=V(-x)$，而束缚态又无简并，所以必有确定的宇称。在中心势垒区（$|x|<(b-a/2)$），束缚态波函数($E<V_0$)表为

$$\psi_s = B_s\cosh(k'_s x),$$

$$k'_s = \sqrt{2\mu(V_0-E_s)}/\hbar = \sqrt{\alpha^2-k_s^2}, \tag{35}$$

$$\alpha = \sqrt{2\mu V_0}/\hbar,$$

$$\psi_a = B_a\sinh(k'_a x),$$

$$k'_a = \sqrt{2\mu(V_0-E_a)}/\hbar = \sqrt{\alpha^2-k_a^2}; \tag{36}$$

在$(b-a/2)<x<(b+a/2)$区，

$$\psi(x) = A\sin[k(b+a/2-x)],$$

保证$\psi|_{x=b+a/2}=0$； (37)

在$(b-a/2)<-x<(b+a/2)$区，

$$\psi(x) = A'\sin\left[k\left(b+\frac{a}{2}+x\right)\right],$$

保证$\psi|_{x=-(b+a/2)}=0$； (38)

其中

$$k = \sqrt{2\mu E}/\hbar$$

对于偶宇称态，要求$A_s=A'_s$，相应能量记为E_s，

$$k_s = \sqrt{2\mu E_s}/\hbar$$

对于奇宇称态，要求$A_a=-A'_a$，相应能量记为E_a，

$$k_a = \sqrt{2\mu E_a}/\hbar$$

对于偶宇称态，ψ及ψ'在$x=b-a/2$处连续条件给出

$$A_s\sin(k_s a) = B_s\cosh(k'_s(b-a/2)),$$

$$-k_s A_s\cos(k_s a) = k'_s B_s \sinh(k'_s(b-a/2))$$

由此得出确定偶宇称能级的式子，

$$\tan(k_s a) = -\frac{k_s}{k'_s}\coth[k'_s(b-a/2)]$$

$$= -\frac{k_s}{\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}}\coth\left[\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}\left(b - \frac{a}{2}\right)\right]; \qquad (39)$$

类似可以求出确定奇宇称能级的式子，

$$\tan(k_a a) = -\frac{k_a}{k'_a}\tanh[k'_a(b - a/2)]$$

$$= -\frac{k_a}{\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}}\tanh[\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}(b - a/2)] \qquad (40)$$

可用图解或数字求解求出$k_s(E_s)$和$k_a(E_a)$的值。设本征值分别记为

$$E_{ns}(n = 1, 2, \cdots), \quad E_{na}(n = 1, 2, \cdots),$$

显然，$E_{ns} \neq E_{na}$。只有当$V_0 \to \infty$，(即 $\alpha \to \infty$) E_{ns}与E_{na}才相同，由下式给出：

$$\tan ka = 0\text{，即}\quad k_n = \frac{n\pi}{a} \qquad (41)$$

此时两个势谷彼此完全隔绝，各自代表一个宽度为 a 的一维无限深势阱。我们不必进行具体数字计算就可以看出，双谷势阱的能谱大致如图12-8所示。它们由许多组($n = 1, 2, 3, \cdots$)近简并的二能级（E_{na}，E_{ns}）组成，两能级的间距（$E_{na} - E_{ns}$)随 n 增大而增大，这是由于 n 增大时，粒子能量更接近于势垒顶部，势垒穿透就更厉害，所以分裂更大。

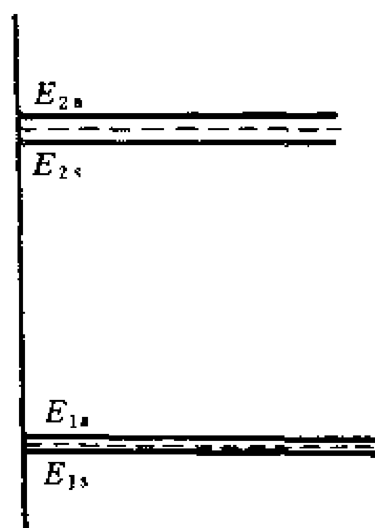


图 12-8

图12-9给出最低的 4 条能级（E_{1s}，E_{1a}；E_{2s}，E_{2a}）所相应的波函数，分别记为 ψ_0，ψ_1，ψ_2，ψ_3，图中虚线表示当中心部分势垒不存在的情况，即简单的一维无限深势阱中粒子的波函数。

图12-10给出了相应的位置几率分布。可以看出，$|\psi_0|^2$与$|\psi_1|^2$曲线几乎相同，只是在中间势垒区域$|\psi_0|^2$比$|\psi_1|^2$稍大一些。$|\psi_2|^2$与$|\psi_3|^2$也有类似的关系。

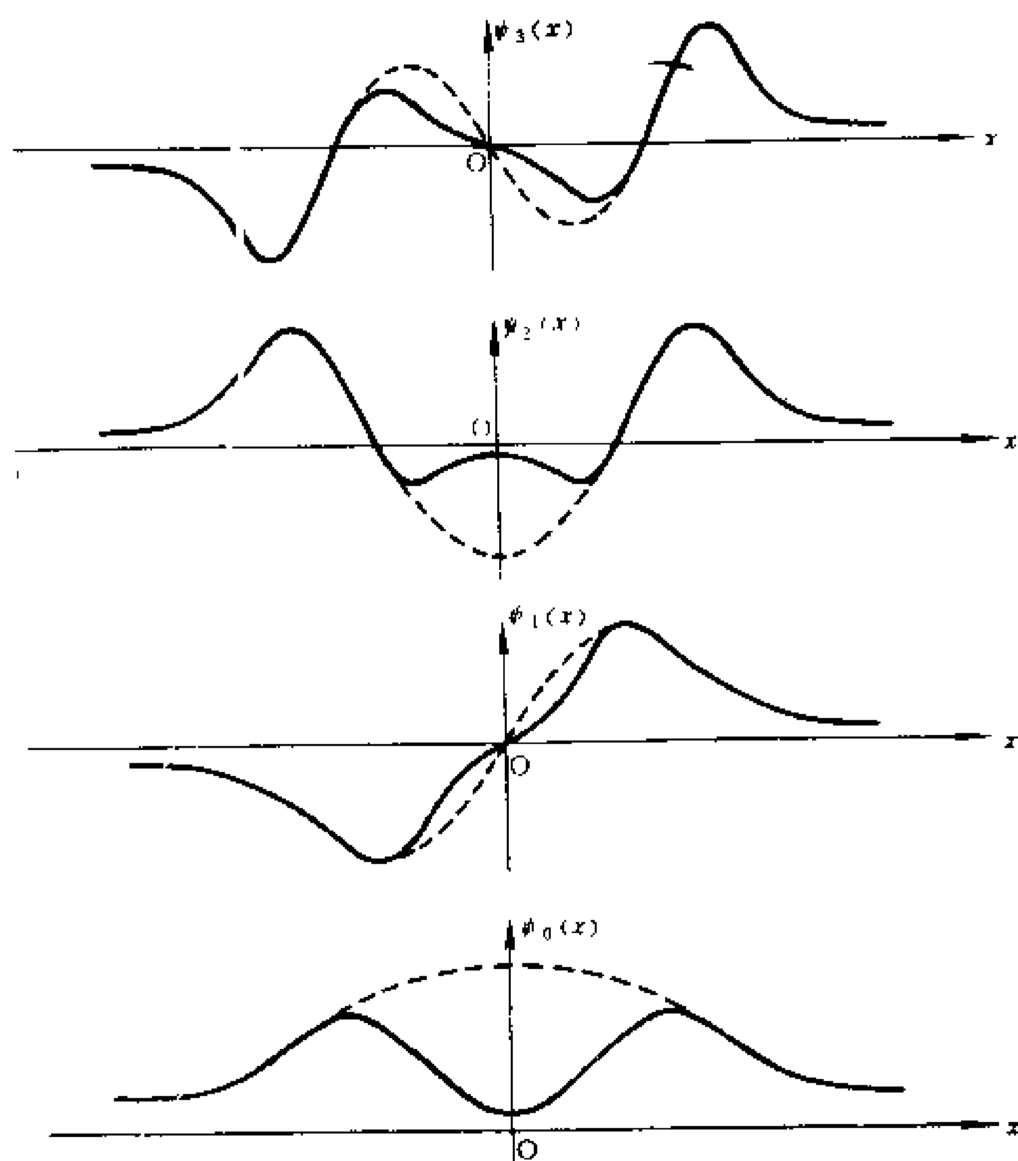


图 12-9 [1]

1) M. Alonso and H. Valk, *Quantum Mechanics, Principles and Applications*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., (1973).

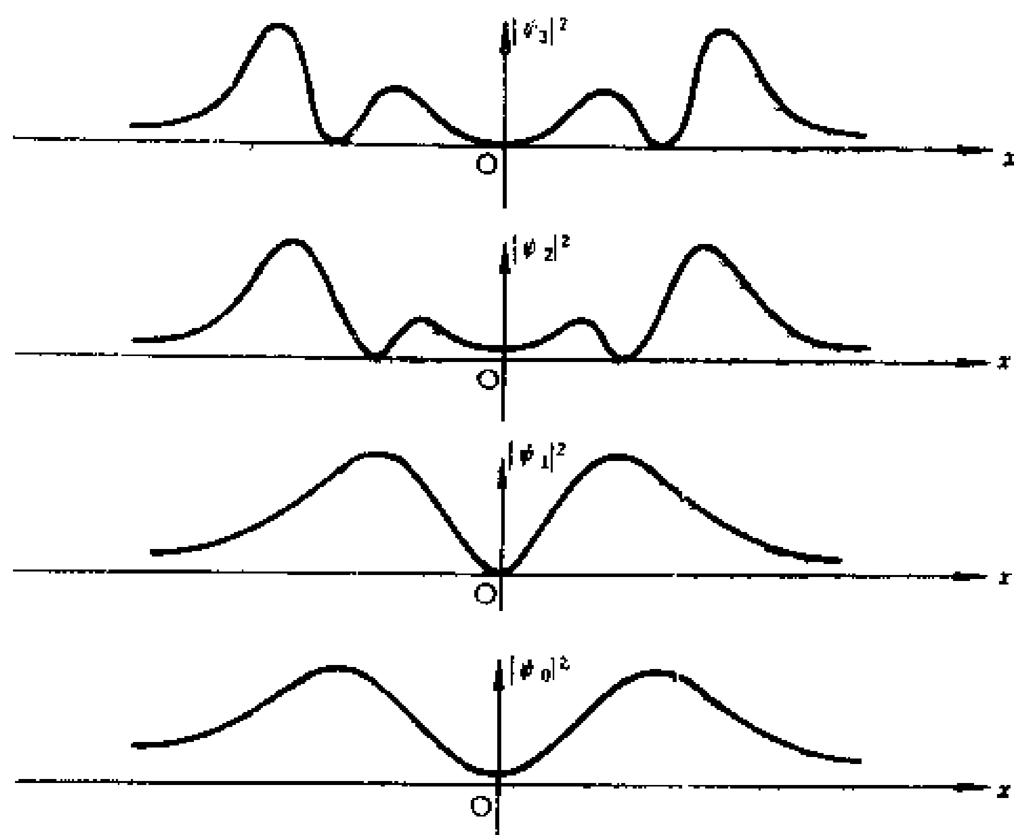


图 12-10 [1]

例 1 C_2H_4(乙烯，ethylene)分子的扭转振动(torisional oscillation)

乙烯分子的 6 个原子处于一个平面内(图12-11)，C—H键和C═C键的夹角接近120°，两个CH_2集团可以绕C═C轴相互扭转，夹角为α。$\alpha=0$或π时是稳定的，即势能$V(\alpha)$的极小点。事实上，$\alpha=0$与$\alpha=\pi$两种构形是无法分辨的。$V(\alpha)$的形状(图12-12)可近似表为（取$V(0)=0$）

---

1) M. Alonso and H. Valk, *Quantum Mechanics. Principles and Applications*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.,(1973)。

$$V(\alpha)=\frac{V_0}{2}(1-\cos\alpha) \qquad (42)$$

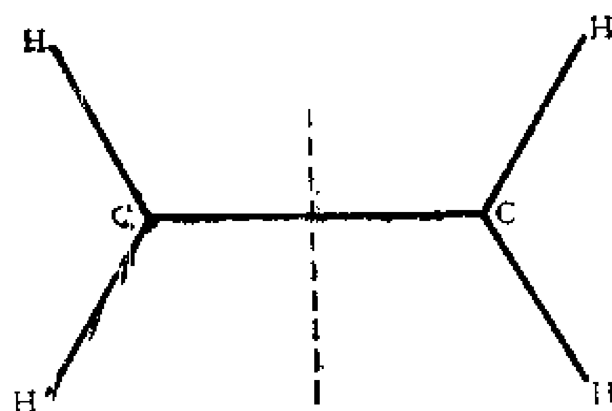


图 12-11

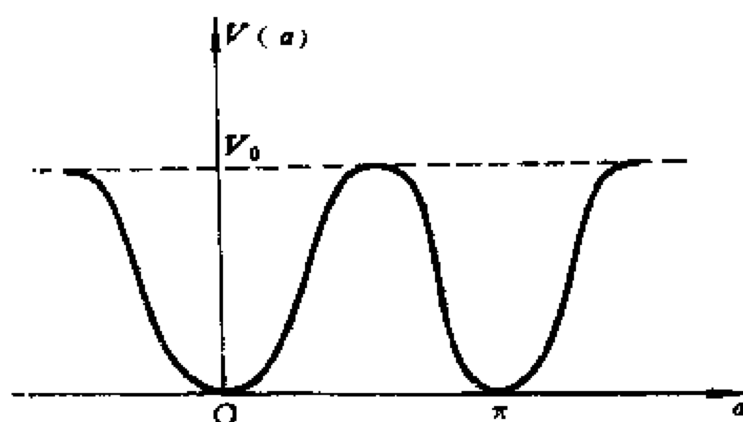


图 12-12

(a)经典力学处理：

取一个参照平面（C=C轴在平面内），两个CH_2集团的平面与此参照平面的夹角分别为α_1和α_2，$\alpha=(\alpha_1-\alpha_2)$为相对扭转的角度，$V(\alpha)$只依赖于$\alpha=\alpha_1-\alpha_2$。设$CH_2$集团相对于C=C轴的转动惯量为$I$，则

$$I\frac{d^2}{dt^2}\alpha_1=-\frac{\partial}{\partial\alpha_1}V(\alpha_1-\alpha_2)=-\frac{d}{d\alpha}V(\alpha),\quad(43)$$

$$I\frac{d^2}{dt^2}\alpha_2=-\frac{\partial}{\partial\alpha_2}V(\alpha_1-\alpha_2)=\frac{d}{d\alpha}V(\alpha)\quad(44)$$

两式分别相加，相减得

$$\frac{d^2}{dt^2}(\alpha_1+\alpha_2)=0,\quad I\frac{d^2}{dt^2}\alpha=-2\frac{dV(\alpha)}{d\alpha}\quad(45)$$

其中第一式描述自由转动，与分子结构无关，第二式描述扭转振动。对于在平衡位置（$\alpha=0$或π）附近的小振动，$V(\alpha)\doteq V_0\alpha^2$，于是

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2}+\frac{4V_0}{I}\alpha=0$$

扭振角频率为

$$\omega=2\sqrt{\frac{V_0}{I}}\quad(46)$$

(b)量子力学处理：

当分子在两个平衡位置附近做扭转小振动时，

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad n=0,1,2,\cdots,$$

ω由（46）式表示。设在$\alpha=0$附近的小振动态记为$|\varphi_0\rangle,|\varphi_1\rangle,|\varphi_2\rangle,\cdots$。在$\alpha=\pi$附近的小振动态记为$|\varphi_0'\rangle,|\varphi_1'\rangle,|\varphi_2'\rangle,\cdots$。如两种构形之间不能互相转换（相互势垒穿透忽略），它们对应的能级相同，考虑两势能谷之间的势垒穿透，原来简并的两个态$|\varphi_n\rangle$与$|\varphi_n'\rangle$将发生混合，构成定态ψ_{ns}(对称态）和ψ_{na}（反对称态)，彼此能距为$\hbar\Omega_n$。当n愈大，$\hbar\Omega_n$也愈大（势垒穿透效应大)，与图12-8所示能级结构相似。

例 2 考虑C_6H_6（苯，benzene）分子的一个简化模型，

它的构形是一个正六边形，6个顶角上有6个全同的原子，记为 $A_1, A_2, \cdots, A_6$。设定域于每一个原子上有一个电子，处于基态，分别记为 φ_1、φ_2、$\cdots$，φ_6，它们彼此正交，已归一化，所对应的能量相同（记为 $E^{(0)}$）。作为近似，设电子态限制在 $\varphi_n(n=1,2,\cdots,6)$ 张开的6维空间。

(1) 定义算子 R：$R|\varphi_1\rangle=|\varphi_2\rangle$，$R|\varphi_2\rangle=|\varphi_3\rangle$，$\cdots$，$R|\varphi_6\rangle=|\varphi_1\rangle$。求 R 的本征值与本征态。

(2) 设考虑电子可以在不同原子之间渗透（势垒穿透效应），用 W 描述电子从一个原子跑到相邻原子的相互作用，定义为

$$
\begin{aligned}
W|\varphi_1\rangle &= -a|\varphi_6\rangle - a|\varphi_2\rangle,\\
W|\varphi_2\rangle &= -a|\varphi_3\rangle - a|\varphi_1\rangle,\\
&\vdots \qquad\qquad \vdots\\
W|\varphi_6\rangle &= -a|\varphi_1\rangle - a|\varphi_5\rangle,
\end{aligned}
\tag{47}
$$

试证明 $[R, H]=0$，其中 $H=H_0+W$，并由此求出 H 本征值与本征态。在这些态下，电子是否还是定域于某原子？

解：按定义，在 H_0 对角表象（以 φ_n 为基矢）中，R 与 W 的矩阵表示如下：

$$
R=\begin{pmatrix}
0&1&0&0&0&0\\
0&0&1&0&0&0\\
0&0&0&1&0&0\\
0&0&0&0&1&0\\
0&0&0&0&0&1\\
1&0&0&0&0&0
\end{pmatrix}
\tag{48}
$$

$$
W=\begin{pmatrix}
0 & -a & 0 & 0 & 0 & -a \\
-a & 0 & -a & 0 & 0 & 0 \\
0 & -a & 0 & -a & 0 & 0 \\
0 & 0 & -a & 0 & -a & 0 \\
0 & 0 & 0 & -a & 0 & -a \\
-a & 0 & 0 & 0 & -a & 0
\end{pmatrix}
\tag{49}
$$

$$
= -a(R+\tilde{R}) = -a(R+R^{+}),
$$

$$
[R, H] = [R, W] = 0 \tag{50}
$$

R的本征方程表为

$$
R\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_6 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_6 \end{pmatrix} \tag{51}
$$

容易看出

$$
c_1 = \lambda c_6 = \lambda^2 c_5 = \cdots = \lambda^6 c_1, \text{ 即 } \lambda^6 = 1
$$

所以

$$
\lambda_k = e^{ik\pi/3}, \quad k = 0, 1, \cdots, 5, \tag{52}
$$

$$
E_k = E^{(0)} - a(e^{i\pi k/3} + e^{-i\pi k/3})
$$

$$
= E^{(0)} - 2a\cos\left(\frac{k\pi}{3}\right) \tag{53}
$$

相应的本征态为

$$
|\psi_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{\nu=1}^{6} |\varphi_\nu\rangle e^{-i(\nu-1)k\pi/3}, \quad k = 0, 1, \cdots, 5
$$

例如，对于$k=0$（基态），

$$
E_0 = E^{(0)} - 2a, \tag{54}
$$

对应的本征态为

$$
|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle + \cdots + |\varphi_6\rangle). \tag{55}
$$

即φ_n的等权重的相干叠加（coherent superposition）。在此态下，在各原子中找到电子的几率相同。由于相干效应，吸引力充分发挥作用，使这条能级最低。在其它激发态中，各φ_n态的叠加位相不完全相同，吸引力W的影响未能充分发挥出来，所以能级位置较高。

练习：设有一个三原子组成的直线分子，相邻原子之间距离相等，如图12-13。当电子定域于原子A，B，C时，波函数分别记为$|\varphi_A\rangle$，$|\varphi_B\rangle$和$|\varphi_C\rangle$，（已正交归一），是H_0的本征态，本征值为E_0。设电子在相邻原子之间渗透的作用用W描述：



图 12-13

$$W|\varphi_A\rangle = -a|\varphi_B\rangle,$$
$$W|\varphi_B\rangle = -a|\varphi_A\rangle - a|\varphi_C\rangle,$$
$$W|\varphi_C\rangle = -a|\varphi_B\rangle$$

求：(1) $H=H_0+W$的本征值与本征态。

(2) 设$t=0$时，电子处于$|\varphi_A\rangle$态，定性讨论$t>0$时电子的位置分布的变化，何时电子将重新完全定域于A原子？

(3) 设D为一个可观测量，在$|\varphi_A\rangle$，$|\varphi_B\rangle$，$|\varphi_C\rangle$态下本征值为$-d$，0，$+d$。问在t时刻测量D时，其几率分布如何？

$$\left[\text{提示：}\quad W=\begin{pmatrix} 0 & -a & 0 \\ -a & 0 & -a \\ 0 & -a & 0 \end{pmatrix},\quad D=\begin{pmatrix} -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \end{pmatrix}\right]$$

12.2 一般公式

设二能级体系的哈密顿量

$$H=H_0+W, \tag{1}$$

$$H_0|\varphi_1\rangle = E_1|\varphi_1\rangle,\ H_0|\varphi_2\rangle = E_2|\varphi_2\rangle \tag{2}$$

在H_0对角化表象中

$$H_0=\begin{pmatrix}E_1 & 0\\ 0 & E_2\end{pmatrix},\tag{3}$$

$$W=\begin{pmatrix}0 & W_{12}\\ W_{21} & 0\end{pmatrix}\qquad (W_{21}=W_{12}^*)\tag{4}$$

设H本征态表为

$$|\psi\rangle=\alpha\,|\varphi_1\rangle+\beta\,|\varphi_2\rangle,\tag{5}$$

或在H_0表象中表为

$$\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}\quad ,$$

则H本征方程表为

$$\begin{pmatrix}E-E_1 & -W_{12}\\ -W_{12}^* & E-E_2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}=0\tag{6}$$

此方程有非平庸解的条件为

$$\begin{vmatrix}E-E_1 & -W_{12}\\ -W_{12}^* & E-E_2\end{vmatrix}=0\tag{7}$$

解出两根为

$$E_{\mathrm{I},\mathrm{II}}=\frac{1}{2}[(E_1+E_2)\mp\sqrt{(E_1-E_2)^2+4\,|W_{12}|^2}\,]\tag{8}$$

为表达更方便，令

$$E_c=\frac{1}{2}(E_1+E_2),(\text{重心})\tag{9}$$

$$\varDelta=\frac{1}{2}(E_2-E_1),\tag{10}$$

因此 $E_1=E_c-\varDelta,\ E_2=E_c+\varDelta,$

$$\begin{aligned}E_{\mathrm{I},\mathrm{II}}&=E_c\mp\sqrt{\varDelta^2+|W_{12}|^2}\\ &=E_c\mp|W_{12}|\sqrt{1+R^2},\end{aligned}\tag{11}$$

其中

$$R=\varDelta/\,|W_{12}|\tag{12}$$

$1/R$表示微扰的重要程度，$1/R \ll 1$ 表示弱耦合，$1/R \gg 1$ 表示强耦合。

为方便，令

$$\tan\theta = \frac{1}{R}, \tag{13}$$

$$W_{12} = |W_{12}|e^{-i\varphi}, \tag{14}$$

若W_{12}为实，则$\varphi = 0$（斥力）或π（引力）。用E_I代入（6）式，得

$$\alpha/\beta = \frac{W_{12}}{E_I - E_1} = \frac{|W_{12}|e^{-i\varphi}}{-\sqrt{\Delta^2 + |W_{12}|^2} + \Delta} = -\frac{e^{-i\varphi}}{\sqrt{R^2+1} - R}$$

$$= -(\sqrt{R^2+1} + R)e^{-i\varphi} = -\frac{\cos\theta/2}{\sin\theta/2}e^{-i\varphi},$$

所以归一化的波函数可取为

$$|\psi_I\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|\varphi_1\rangle - \sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|\varphi_2\rangle$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} \\ -\sin\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix} \tag{15}$$

类似可求出

$$|\psi_{II}\rangle = \sin\frac{\theta}{2}|\varphi_1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi}|\varphi_2\rangle \tag{16}$$

$$= \begin{pmatrix} \sin\frac{\theta}{2} \\ \cos\frac{\theta}{2}e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$

例如，对于吸引力（$\varphi = \pi$），$E_1 = E_2$，即$\Delta = 0$，$R = 0$，$\theta = \pi/2$（强耦合），则

$$
\begin{aligned}
\psi_{\mathrm{I}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\,|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle\,), \\
\psi_{\mathrm{II}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\,|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle\,)
\end{aligned}
\tag{17}
$$

反之，若 $R \gg 1$（弱耦合）（即 $|W_{12}| \ll \Delta$），$\dfrac{1}{R} = \theta \ll 1$，

$$
\begin{aligned}
\psi_{\mathrm{I}} &\simeq |\varphi_1\rangle + \frac{1}{2R}|\varphi_2\rangle, \quad E_{\mathrm{I}} \simeq E_c - R\,|W_{12}| = E_1, \\
\psi_{\mathrm{II}} &\simeq \frac{1}{2R}|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle, \quad E_{\mathrm{II}} \simeq E_c + R\,|W_{12}| = E_2
\end{aligned}
\tag{18}
$$

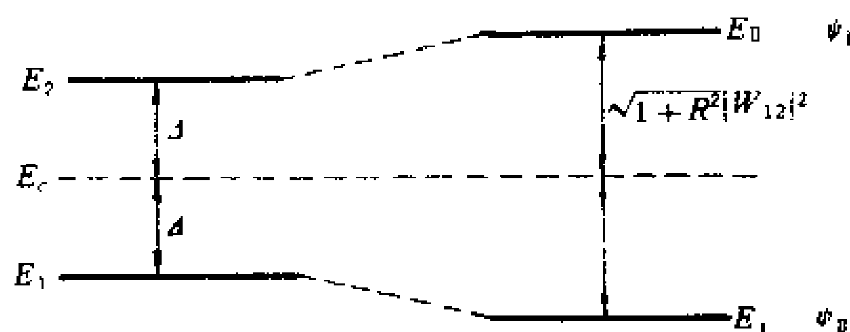


图 12-14

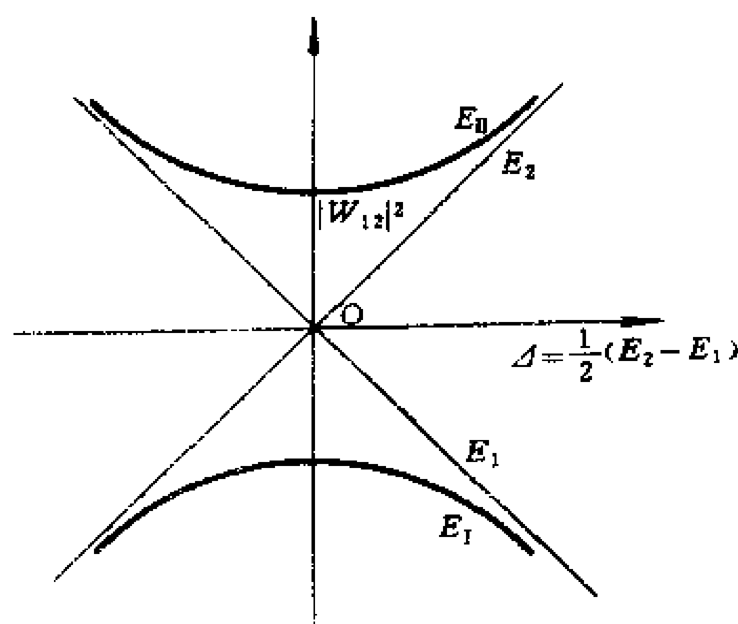


图 12-15

可以看出，$(E_{II}-E_{I})$ 的极值 $=2\ |W_{12}|$，是两态相互作用强度 $|W_{12}|$的两倍。当两能级相离很远时($\Delta\to\infty$)，$E_{I}\approx E_1$，$E_{II}\approx E_2$，(弱耦合)。

如

$$W=\begin{pmatrix} W_{11} & W_{12} \\ W_{21} & W_{22} \end{pmatrix}, \tag{19}$$

前面各公式中只需把$E_1\to(E_1+W_{11})$，$E_2\to(E_2+W_{22})$，则一切有关公式形式上都不变。

例如，

$$E_c=\frac{1}{2}[(E_1+W_{11})+(E_2+W_{22})],$$

$$\Delta=\frac{1}{2}[(E_2+W_{22})-(E_1+W_{11})], \tag{20}$$

$$R=\frac{\Delta}{|W_{12}|}=\frac{(E_2+W_{22})-(E_1+W_{11})}{2\ |W_{12}|}$$

可以看出，$(E_{\rm II}-E_{\rm I})$ 的极值$=2\ |W_{12}|$，是两态相互作用强度 $|W_{12}|$的两倍。当两能级相离很远时($\Delta\to\infty$)，$E_{\rm I}\doteq E_1$，$E_{\rm II}\doteq E_2$，(弱耦合)。

如

$$W=\begin{pmatrix}W_{11} & W_{12}\\ W_{21} & W_{22}\end{pmatrix},\tag{19}$$

前面各公式中只需把$E_1\to(E_1+W_{11})$，$E_2\to(E_2+W_{22})$，则一切有关公式形式上都不变。

例如，

$$E_c=\frac{1}{2}[(E_1+W_{11})+(E_2+W_{22})],$$

$$\Delta=\frac{1}{2}[(E_2+W_{22})-(E_1+W_{11})],\tag{20}$$

$$R=\frac{\Delta}{|W_{12}|}=\frac{(E_2+W_{22})-(E_1+W_{11})}{2\ |W_{12}|}$$

可以看出，$(E_{II}-E_{I})$ 的极值$=2|W_{12}|$，是两态相互作用强度 $|W_{12}|$ 的两倍。当两能级相离很远时($\varDelta\to\infty$)，$E_{I}\doteq E_1$，$E_{II}\doteq E_2$，(弱耦合)。

如

$$W=\begin{pmatrix}W_{11} & W_{12}\\ W_{21} & W_{22}\end{pmatrix}, \tag{19}$$

前面各公式中只需把$E_1\to(E_1+W_{11})$，$E_2\to(E_2+W_{22})$，则一切有关公式形式上都不变。

例如，

$$E_c=\frac{1}{2}[(E_1+W_{11})+(E_2+W_{22})],$$

$$\varDelta=\frac{1}{2}[(E_2+W_{22})-(E_1+W_{11})], \tag{20}$$

$$R=\frac{\varDelta}{|W_{12}|}=\frac{(E_2+W_{22})-(E_1+W_{11})}{2|W_{12}|}$$